



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM

学校代码	10699
分类号	G633.8
密级	
学号	2014100124



西北工业大学

NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY

# 博士学位论文

题目 有序排列氮化硼/聚合物复合材料  
的可控制备与导热性能研究

作者 余翠平

学科、专业

化学

指导教师

范晓东

申请学位日期

2018年9月

西北工业大学  
博士学位论文  
(学位研究生)

题目：有序排列氮化硼/聚合物复合材料的  
可控制备与导热性能研究

作者：余翠平

学科专业：化学

指导教师：范晓东 教授 田威 教授

合作导师：姚亚刚 研究员

2018年9月

**Title: Study on Controllable Preparation and  
Thermal Conductivity of Aligned Boron  
Nitride/Polymer Composites**

**By  
Yu Cui-ping**

**Under the Supervision of Professor  
Fan Xiao-dong, Tian Wei, Yao Ya-gang**

A Dissertation Submitted to  
Northwestern Polytechnical University

In partial fulfillment of the requirement  
For the degree of  
Doctor of **Chemistry**

Xi'an P. R. China  
September 2018

## 摘 要

随着现代电子设备向微型化、集成化、多功能化方向发展，其在运行过程中产生的热量难以及时排出，导致设备由于累积热量使部分区域的温度过高，产生“热斑”问题，长期的高温会严重影响设备的性能、可靠性以及使用寿命。具有优异导热性能的热管理材料可以实现热量的快速传输，从而解决局部区域的“热斑”问题。由于聚合物易加工、低成本、轻质，聚合物基复合材料是很好的热管理材料。尤其是，由于聚合物具有绝缘的特性，设计制备高热导率的聚合物基复合材料能同时满足部分热管理材料对绝缘性能的要求。通常，聚合物的热导率是  $0.1-0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，这个热导率范围不能满足设备对导热性能的要求。通过在聚合物中添加高热导率的无机陶瓷填料（比如：氧化铝、氮化铝、氮化硼等）可以改善复合材料的导热性能。填充型聚合物基复合材料的热导率的增加通常需要极高的填料含量，不可避免地带来了制备方法和加工条件的困难。因此，发展复合材料的制备方法对于实现高热导率的聚合物基复合材料非常重要。六方氮化硼（h-BN），由于其独特的结构特征，使其具有优异的绝缘性能、导热性能、抗氧化性能等，成为导热绝缘聚合物基复合材料的理想填料。基于此，本论文提出了一系列复合材料的制备方法以得到高热导率的 h-BN/聚合物复合材料，研究了 h-BN/聚合物复合材料的结构与形貌、导热性能、力学性能等，并将这些材料进行热管理应用模拟。与此同时，使用分子动力学模拟探索有序排列 h-BN/聚合物复合材料的导热机理。本论文主要研究内容包括：

（1）使用溶液球磨法实现 h-BN 的一步剥离与修饰。具体方法是将 h-BN 加入多巴胺的 Tris 缓冲溶液中球磨，得到聚多巴胺（PDA）修饰剥离的 h-BN（h-BN@PDA），剥离的 h-BN 的层数低于 20 层，PDA 的包覆量约为 3 wt%。将剥离的 h-BN@PDA 加入纤维素纳米晶（CNC）基体中，经过抽滤成膜获得 h-BN 呈现水平取向排列的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。修饰的 h-BN 与 CNC 间由于氢键作用结合牢固，当 h-BN 的含量为 86 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料仍然可以弯曲。当 h-BN 的含量为 94 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率约为  $40 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。将剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料模拟应用于 LED 灯的散热，随着 h-BN 含量的增加，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料表现出更加出色的散热性能。

（2）联合球磨过程与热压处理制备 h-BN/热塑性聚氨酯（TPU）复合膜。具体方法是将 h-BN 与 TPU 在 *N,N'*-二甲基甲酰胺中溶液球磨，随后在乙醇中共沉淀得到 h-BN/TPU 絮凝固体，接着经过热压加工得到 h-BN/TPU 复合膜。h-BN 在 TPU 复合膜中呈现水平取向排列且均匀分散。当 h-BN 的含量为 80 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜仍表现出优异的柔

性。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时, h-BN/TPU 复合膜的面内热导率约为 50.3 W/(m·K), 比纯 TPU 膜的热导率增加了 264 倍, 相应的垂直方向的热导率约为 6.9 W/(m·K)。我们进一步将 h-BN 含量为 95 wt% 的 TPU 复合膜模拟应用于 LED 灯的散热, 稳态温度相比于使用纯 TPU 膜降低了 40 °C。

(3) 联合球磨过程与热压处理制备有序排列 h-BN/SEBS 复合膜。h-BN 的含量可以精确调控, 且在 SEBS 基体中呈现水平取向排列。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率为 45 W/(m·K), 相应的垂直方向的热导率为 4.4 W/(m·K)。基于这种有序排列且可控的复合膜结构, 我们使用分子动力学模拟探索有序排列 h-BN/SEBS 复合膜的导热机理, 证实导热通路理论适用于有序排列 h-BN/SEBS 复合体系。并且, h-BN/SEBS 复合膜在水平方向与垂直方向的渗流阈值分别为 40 wt% 和 60 wt%。h-BN/SEBS 复合膜的热膨胀系数 (CTE) 随着 h-BN 含量增加而降低, 当 h-BN 含量为 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的 CTE 为 16 ppm/K。此外, 当 h-BN 含量增加时, h-BN/SEBS 复合膜的杨氏模量增加、拉伸强度和断裂应变减小, 当 h-BN 的含量为 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜仍然具有一定的拉伸强度 (2.6 MPa)。我们进一步将 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜模拟应用于 CPU 散热, 稳态温度相比于使用纯 SEBS 膜降低了约 4 °C。

(4) 通过抽滤-切片-浸泡法制备 h-BN/环氧树脂 (EP) 复合材料。h-BN 在 EP 基体中的垂直取向性良好。当 h-BN 的含量为 44 vol% 时, h-BN/EP 复合材料在垂直方向的热导率达到 9 W/(m·K), 相比于使用普通搅拌共混制备的 h-BN/EP 复合材料的热导率 (3.5 W/(m·K)) 高出两倍以上。使用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料的拉伸强度相比于普通搅拌共混制备的 h-BN/EP 复合材料没有明显减小。我们进一步将 h-BN/EP 复合材料模拟热管理应用, 结果表明使用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料的导热效果改善明显。

**关键词:** 六方氮化硼, 功能化, 聚合物基复合材料, 分子动力学模拟, 热导率, 热管理

## Abstract

With the miniaturization, high-degree integration and multifunctionalization of modern electronic devices, considerable heat is accumulated during their operation. “Hot spots” were generated due to the excessive heat in some parts of the equipments. Long-term high temperature would seriously damage the devices’ performance, reliability and lifetime. Thus, the development of high-performance thermal management materials is crucial in addressing the hot spots that occur during heat transfer. Since polymer was ease of processing, light weight, and low cost, thermally conductive polymeric materials have strong potential as thermal management materials. In particular, because of the insulating property of polymer, designing polymer-based composites with excellent thermal conductivity could meet the demand of some thermal management materials. Since polymer exhibited a poor thermal conductivity between 0.1-0.5 W/(m·K), they could not meet the requirement of fast heat conduction for the advanced electronic products. Inorganic ceramic fillers such as aluminum nitride, alumina and boron nitride were added to the polymer matrices to improve the thermal conductivity. Usually, a high ceramic content is necessary for the polymer to gain a substantial enhancement in thermal conductivity, which inevitably led to the difficulty in the preparation process and the processing conditions. Therefore, the development of the preparation strategies for thermally conductive composites have generated great attention. Hexagonal boron nitride (h-BN), also called as “white graphite”. Attributed to its unique structure characteristic, h-BN possesses some unique properties like electrical insulation, superb anti-oxidation ability, a pure white appearance, and so on, which make it a superior candidate as the filler in composites that need thermally conductive while electric insulation. Based on this, a series of h-BN/polymer composites with high thermal conductivity were prepared via designed methods. The structure, morphologies, thermal and mechanical properties were studied. The composites were further applied in thermal management. Meanwhile, the corresponding heat transfer mechanism in this structure was explored and supported by molecular dynamics simulations. The main contents and results are summarized as follows:

Firstly, polydopamine (PDA)-coated exfoliated h-BN, denoted as exfoliated h-BN@PDA, was obtained via the ball milling process. The reaction components were composed of h-BN powder, dopamine and Tris-buffer solution. Since h-BN subjected shear force introduced via the ball milling procedure, the layers of h-BN decreased to less than 20 layers. Meanwhile,

dopamine self-polymerized into PDA and coated on the exfoliated h-BN. The PDA contents on the surface of exfoliated h-BN were calculated to be about 3 wt%. The exfoliated h-BN@PDA was filled in cellulose nanocrystal (CNC), followed by the vacuum-assisted filtration process. Thus, exfoliated h-BN@PDA/CNC composites with a highly aligned structure was obtained. The strong hydrogen bonding occurred between the modified h-BN and CNC. Exfoliated h-BN@PDA/CNC composites with 86 wt% h-BN showed a certain flexibility. The thermal conductivity of 94 wt% exfoliated h-BN@PDA/CNC composite was about 40 W/(m·K). The heat dissipation ability of the exfoliated h-BN@PDA/CNC composites become more efficient with higher filler loadings.

Secondly, h-BN/thermoplastic polyurethane (TPU) composite films were fabricated by a combination of the ball milling process and the hot-pressing treatment. h-BN/TPU mixtures were obtained by solution ball milling of h-BN and TPU in *N,N'*-dimethylformamide and subsequent precipitating in ethanol. The resulted h-BN/TPU coagulated solids were then hot pressed to fabricate h-BN/TPU composite films. h-BN sheets dispersed well and oriented parallelly in the TPU matrix. The h-BN/TPU composite film showed outstanding flexibility even with 80 wt% h-BN. An ultrahigh in-plane thermal conductivity of about 50.3 W/(m·K) was achieved in 95 wt% h-BN/TPU composite film. The corresponding out-of-plane thermal conductivity reached 6.9 W/(m·K). The stable temperature of 95 wt% h-BN/TPU composite film decreased by about 40 °C compared with that of TPU film when they were employed as heat spreaders for light-emitting diodes.

Thirdly, h-BN/SEBS composite films were fabricated via the ball milling process followed by the hot-pressing treatment. h-BN was well-dispersed and highly-aligned in the h-BN/SEBS composite films. The thermal conductivity of 95 wt% h-BN/SEBS composite film was about 45 W/(m·K). The corresponding out-of-plane thermal conductivity reached 4.4 W/(m·K). The in-plane and out-of-plane percolation threshold of h-BN/SEBS composites were over 40 wt% and 60 wt%, respectively. And these results were supported by molecular dynamics simulations. Based on the molecular dynamics simulations results, the construction of heat conductive networks was the main thermally conductive mechanism in oriented h-BN/SEBS composites. The linear coefficients of thermal expansion (CTE) values for the composites decreased with increasing the h-BN contents. The CTE of 95 wt% h-BN/SEBS composite film was 16 ppm/K. The break stress of 95 wt% h-BN/SEBS composite film was about 2.6

MPa. The h-BN/SEBS composite film was also used to cool the CPU, resulting in a decrease by about 4 °C in the stable temperature compared with that of pure SEBS film.

Finally, vacuum filtration-slicing up-infiltration was used to fabricate vertically oriented h-BN/epoxy (EP) composites. h-BN aligned in the through-plane direction in the h-BN/EP composites. The through-plane thermal conductivity of oriented h-BN/EP composites was 9 W/(m·K) at 44 vol% h-BN loading, which was more than twice higher than that of disordered h-BN/EP composites (3.5 W/(m·K)) for the same h-BN loading. The tensile strength of oriented h-BN/EP composites was 25 MPa, and this value was comparable to that of disordered h-BN/EP composites (26 MPa). An infrared camera was employed to record the temperature response of h-BN/EP composites during heating. The oriented h-BN/EP composites showed more excellent thermal conductivity.

**Key words:** hexagonal boron nitride; functionalization; polymer-based composites; molecular dynamics simulations; thermal conductivity; thermal management

# 目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT .....	III
目 录.....	VII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 导热绝缘聚合物基复合材料 .....	1
1.1.1 氧化物陶瓷填料.....	3
1.1.2 氮化物陶瓷填料.....	4
1.1.3 其它陶瓷填料.....	5
1.1.4 复合陶瓷填料.....	6
1.1.5 金属填料.....	6
1.1.6 碳系填料.....	7
1.2 氮化硼.....	7
1.2.1 氮化硼的结构与性能.....	7
1.2.2 氮化硼的制备.....	9
1.2.3 氮化硼的修饰.....	15
1.3 氮化硼/聚合物复合材料的制备.....	18
1.3.1 溶液混合.....	18
1.3.2 熔融混合.....	19
1.3.3 原位聚合.....	20
1.3.4 球磨.....	20
1.4 构建氮化硼导热网络.....	22
1.4.1 取向.....	23
1.4.2 三维网络.....	27
1.4.3 界面影响.....	28
1.4.4 复合影响.....	29
1.5 研究问题的提出.....	34
第 2 章 功能化氮化硼/纤维素复合材料.....	37
2.1 引言.....	37
2.2 实验部分.....	39
2.2.1 原料.....	39

2.2.2 实验样品的制备 .....	39
2.2.3 表征 .....	40
2.3 结果与讨论 .....	40
2.3.1 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的制备 .....	40
2.3.2 剥离的 h-BN@PDA 的形貌与结构分析 .....	42
2.3.3 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的形貌与结构分析 .....	46
2.3.4 导热性能研究 .....	50
2.3.5 力学性能研究 .....	55
2.3.6 应用模拟 .....	56
2.4 本章小结 .....	56
第 3 章 氮化硼/聚氨酯复合膜 .....	57
3.1 引言 .....	57
3.2 实验部分 .....	58
3.2.1 原料 .....	58
3.2.2 实验样品的制备 .....	59
3.2.3 表征 .....	59
3.3 结果与讨论 .....	60
3.3.1 h-BN/TPU 复合膜的制备 .....	60
3.3.2 h-BN/TPU 复合膜的形貌与结构分析 .....	61
3.3.3 导热性能研究 .....	67
3.3.4 应用模拟 .....	72
3.4 本章小结 .....	74
第 4 章 氮化硼/氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物复合膜 .....	75
4.1 引言 .....	75
4.2 实验部分 .....	75
4.2.1 原料 .....	75
4.2.2 实验样品的制备 .....	75
4.2.3 分子动力学模拟 .....	76
4.2.4 表征 .....	77
4.3 结果与讨论 .....	77
4.3.1 h-BN/SEBS 复合膜的制备 .....	77
4.3.2 h-BN/SEBS 复合膜的形貌与结构分析 .....	78
4.3.3 导热性能研究 .....	83

目录

---

4.3.4 热膨胀性能研究.....	87
4.3.5 力学性能研究.....	88
4.3.6 应用模拟.....	89
4.4 本章小结.....	90
第5章 氮化硼/环氧树脂复合材料.....	91
5.1 引言.....	91
5.2 实验部分.....	92
5.2.1 原料.....	92
5.2.2 实验样品的制备.....	93
5.2.3 表征.....	93
5.3 结果与讨论.....	94
5.3.1 h-BN 的表征.....	94
5.3.2 h-BN/EP 复合材料的制备.....	95
5.3.3 h-BN/EP 复合材料的形貌与结构分析.....	95
5.3.4 导热性能研究.....	97
5.3.5 应用模拟.....	98
5.3.6 力学性能研究.....	99
5.4 本章小结.....	100
第6章 结论与创新点.....	101
6.1 结论.....	101
6.2 创新点.....	102
参考文献.....	103
致 谢.....	131
攻读博士学位期间取得的研究成果和参与科研情况.....	133
1. 发表论文.....	133
2. 参与科研情况.....	133

# 第 1 章 绪论

## 1.1 导热绝缘聚合物基复合材料

随着现代电子设备比如智能手机、触控屏版、LED 等的微型化、集成化和多功能化，其在运行中会产生大量的热量，热量如果累积会严重影响设备的性能、可靠性和寿命<sup>[1-4]</sup>。为了维护电子设备的长期稳定运行，具有优异性能的热管理材料变得非常重要<sup>[5-7]</sup>。热管理材料是一类通过调整材料组分来管理系统热量输出的材料<sup>[8]</sup>。由于高分子聚合物本身易加工成型、轻质、低成本等，以聚合物为基体的导热复合材料在热管理中有极大潜力<sup>[5,9]</sup>。另外，由于聚合物本质绝缘，适用于对绝缘性能有严格要求的热管理材料。但是，传统的聚合物的热导率范围是 0.1-0.5 W/(m·K)，不能满足高性能设备对导热性能的需求<sup>[10-13]</sup>。常见的聚合物在室温下的热导率如表 1-1 所示。为了满足聚合物材料在热管理中的应用，必须提升材料的导热性能。

表 1-1 常见聚合物在室温下的热导率<sup>[14,15]</sup>

Table 1-1 Thermal conductivity of various polymers at room temperature<sup>[14,15]</sup>

聚合物	热导率 (W/(m·K))	聚合物	热导率 (W/(m·K))
HDPE	0.33-0.53	LDPE	0.30-0.34
POM	0.30-0.37	EVA	0.35
PPS	0.30	PBT	0.25-0.29
PTFE	0.27	PA66	0.24-0.33
PA6	0.22-0.33	PEEK	0.25
PMMA	0.16-0.25	PC	0.19-0.21
TPU	0.19	ABS	0.15-0.20
PVC	0.13-0.29	PVDF	0.19
PET	0.15	PS	0.10-0.15
PP	0.11-0.17	PI	0.11
DGEBA	0.19-0.20	PMDA	0.15-0.46

在 20 世纪 70 年代末期，国外就开始了导热高分子材料的研究。到 80 年代中期，开始对导热绝缘复合材料进行研究。目前，用于提升聚合物材料的导热性能的方法主要有两种：一种是制备本征型导热聚合物材料，它是通过改变聚合物本身的分子结构来实现热导率的提高<sup>[16-18]</sup>。Shen 等<sup>[18]</sup>制备超拉伸聚乙烯 (PE) 纳米纤维，热导率达到 104 W/(m·K)。然而，通过这种方法来提高热导率步骤繁琐、难以量化生产。另一种是制备

填充型导热聚合物基复合材料，它是通过共混法，将高热导率的金属或者非金属填料加入聚合物基体中，实现整体复合材料的导热性能的提升。这种方法的加工成型过程较容易实现、成本低且易量化生产，并且对聚合物材料的导热性能有明显地提升，能满足电子器件等对导热材料的需求。

常见的导热聚合物基复合材料的导热填料有：（1）金属类填料，如：铜、银（Ag）、铝（Al）、镍等；（2）碳系填料，如：石墨、碳纳米管（CNT）、炭黑、碳纤维等；（3）陶瓷类填料，包括：氧化物陶瓷填料（如：氧化铝（ $Al_2O_3$ ）、氧化镁（MgO）、二氧化硅（ $SiO_2$ ）等）、碳化物陶瓷填料（如：碳化硅（SiC））、氮化物陶瓷类填料（如：氮化硼（BN）、氮化硅（ $Si_3N_4$ ）、氮化铝（AlN）等）。常见的导热填料的热导率如表 1-2 所示。金属填料热导率较高，但是密度大、加工成型困难、耐腐蚀能力差。碳系填料具有更高的热导率，同时表现出低密度、易加工、耐腐蚀等优势。作为导热填料，碳系填料在逐渐取代金属填料。碳系填料与金属填料相同，它们都具有较高的热导率，仅加入少量填料可以赋予复合材料优异的导热性能，但是这类材料本质导电，不可避免地会降低目标复合材料的绝缘性能。因此，在导热绝缘领域，这类材料不能满足使用要求。由于陶瓷填料本身绝缘，同时也表现出优异的导热性能，因此，陶瓷填料在导热绝缘聚合物基复合材料中使用更加广泛。

表 1-2 常见导热填料在室温下的热导率<sup>[15,19-21]</sup>Table 1-2 Thermal conductivity of some thermally conductive fillers at room temperature<sup>[15,19-21]</sup>

	导热填料	热导率 (W/(m·K))
金属填料	铜 (Cu)	483
	银 (Ag)	450
	镍 (Ni)	158
	铝 (Al)	204
	铁 (Fe)	63
陶瓷填料	硅 (Si)	200
	氧化铝 ( $Al_2O_3$ )	20-29
	二氧化硅 ( $SiO_2$ )	1-10
	氧化锌 (ZnO)	26
	氧化镁 (MgO)	36
	氮化硼 (BN)	250-400
	氮化铝 (AlN)	200
	氮化硅 ( $Si_3N_4$ )	180
碳化硅 (SiC)	80-120	

表 1-2 (续)

	导热填料	热导率 (W/(m·K))
碳系填料	钻石 (Diamond)	2000
	石墨 (Graphite)	100-400
	炭黑 (Carbon black)	6-174
	碳纤维 (Carbon fiber)	8-70
	石墨烯 (Graphene)	4840-5300
	多壁碳纳米管 (MWCNT)	3180
	单壁碳纳米管 (SWCNT)	3500

### 1.1.1 氧化物陶瓷填料

氧化物类陶瓷填料主要有： $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、氧化锌 ( $\text{ZnO}$ ) 等。其中，最常见的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ 。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的热导率较高，大约为  $29 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，同时电阻率也较高，是导热绝缘材料的理想填料，它也是氧化物陶瓷材料中研究应用最多的导热填料。

填料的均匀分散对复合材料的导热性能起着至关重要的作用。Anithambigai Permal 等<sup>[22]</sup>将硅烷偶联剂修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  加入环氧树脂 (EP)，分别比较通过手动搅拌、机械搅拌、联合机械搅拌与三辊混合等三种方法制备的复合材料的热导率。结果显示联合机械搅拌与三辊混合制备的复合材料表现出最佳的性能，当填料含量为 75 wt% 时，复合材料的热导率为  $2.08 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。同时，他们使用热瞬态分析法研究该复合材料应用于 LED 的封装热性能，得到的室温结点热阻大约是  $6.65 \text{ K}/\text{W}$ 。

影响复合材料导热性能的因素除了填料的分散，另一个重要的影响因素是界面热阻。界面热阻部分来自于界面处的热流在传递过程中受到阻碍；另一部分来自于无机填料与聚合物之间不完美的物理接触，进而产生一个弱的界面粘结。为了减小界面热阻以改善复合材料的导热性能，对填料的表面进行化学修饰是一种有效的方法。填料表面修饰上有机物后可以与聚合物基体形成共价桥键，改善了填料与基体间的界面粘结，减少了界面处的声子散射从而降低界面热阻。Yao 等<sup>[23]</sup>使用化学接枝、物理吸附的方式分别在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面修饰上 KH550、KH560、氧化石墨烯 (GO)，结果显示 KH550 修饰的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相比于 KH560 修饰或者 GO 吸附的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对玻璃纤维增强聚合物复合材料的导热性能改善效果更好，复合材料的热导率约为  $1.07 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，这可以归因于填料粒子与基体的界面粘结强并且填料在基体中均匀分散。另外，将丁腈修饰的纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加到邻苯二甲腈中形成的复合材料，相比于使用纯纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有更加明显的增强影响<sup>[24]</sup>。填料含量为 5 wt% 时，复合材料的储能模量是  $2679 \text{ MPa}$ 。这主要是由于丁腈基团具有很强的极性，接枝到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面可以有效地防止纳米粒子集聚，改善填料在基体中的分散，增加填料与基体的界面相容性。Weng 等<sup>[25]</sup>采用一种可控的溶胶-凝胶反应制备以聚乙二

醇 (PEG) 为核、 $\text{SiO}_2$  为壳的核壳结构的  $\text{SiO}_2/\text{PEG}$  纳米复合材料, 热导率达到  $0.41 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 相变潜热为  $91.05 \text{ J}/\text{g}$ 。

构建导热通路可以有效地改善复合材料导热性能。Xia 等<sup>[26]</sup>采用同轴静电纺丝法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子包覆聚酰亚胺 (PI) 纤维 ( $\text{Al}_2\text{O}_3@PI$ ), 形成以 PI 为核、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子为壳的核壳结构复合纤维, 然后填充到双马来酰亚胺三嗪 (BT) 树脂中, 得到  $\text{Al}_2\text{O}_3@PI/\text{BT}$  复合材料, 热导率 ( $9.66 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) 相比于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{BT}$  复合材料的热导率提升了 295%。在这个复合材料结构中, PI 纤维赋予复合材料出色的柔性和优异的力学性能,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子包覆在 PI 纤维表面后,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子填料具有大的长径比, 改善了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子在基体中粒子与粒子间的连接, 有利于导热通路的形成。Hu 等<sup>[27]</sup>使用凝胶注模、烧结制备多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷骨架, 随后采用真空渗透方法注入 EP, 通过这种预先制备多孔  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷骨架的途径,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量可以达到 70 vol%, 并且填料间形成了连续的导热通路, 有利于改善导热性能, 热导率为  $13.46 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这种制备方法提供了一种新的思路, 以制备高性能陶瓷/聚合物复合材料用于电子封装领域。

$\text{MgO}$  是一种相对较软的材料, 因此,  $\text{MgO}$  的表面在加工与成型过程中磨损较少, Wereszczak 等<sup>[28]</sup>制备  $\text{MgO}/\text{EP}$  复合材料, 在  $\text{MgO}$  含量为 56 vol% 时, 复合材料的热导率约为  $3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在相同填充量下, 这个热导率是传统使用  $\text{SiO}_2$  填充 EP 得到的复合材料的热导率数值的两倍。

### 1.1.2 氮化物陶瓷填料

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $20\text{-}29 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )、 $\text{MgO}$  ( $36 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )、 $\text{SiO}_2$  ( $1\text{-}10 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) 等常用氧化物陶瓷填料的热导率比较低。氮化物陶瓷填料主要依靠声子导热, 这些填料晶体的原子晶格排列规整, 晶体结构紧凑致密, 这种结构有利于声子的传播, 因此, 氮化物陶瓷填料普遍具有较高的热导率。例如: BN ( $250\text{-}300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )、 $\text{AlN}$  ( $200 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ) 和  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $180 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ), 并且这些氮化物陶瓷的绝缘性能也很出色, 比如 BN 的介电常数为 3~5,  $\text{AlN}$  的介电常数约为 8.7, 使得氮化物陶瓷填料成为导热绝缘聚合物基复合材料的优选填料。陶瓷填料加入聚合物基体中可以保持复合材料的电阻率。

$\text{AlN}$  具有低热膨胀系数、高电阻率、高热导率, 适用于填充导热绝缘聚合物基复合材料。为了获得高热导率的陶瓷/聚合物复合材料, 填料含量一般要高于 30 vol%, 甚至高达 70 vol%。Xu 等<sup>[29]</sup>使用硅烷处理  $\text{AlN}$ , 当  $\text{AlN}$  在 EP 复合材料中的含量为 60 vol% 时, 复合材料的热导率约为  $11 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。加入 62 wt% 的  $\text{AlN}$ , EP 复合材料的热导率达到  $4.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[30]</sup>。60 vol% 的  $\text{AlN}$  填充的聚偏氟乙烯 (PVDF) 和 EP 复合材料的热导率分别达到  $11.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  和  $11 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[31]</sup>。Jiang 等<sup>[32]</sup>联合凝胶注膜与渗透技术制备  $\text{AlN}/\text{EP}$  复合材料, 当  $\text{AlN}$  的含量为 58 vol% 时, 复合材料的热导率为  $3.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。但是, 高的填料含量将会引入更多的填料-基体界面, 增加了界面热阻, 从而影响热导率。对  $\text{AlN}$  进行一定的修饰可以改善填料与基体的相容性, 减少界面热阻。Zhang 等<sup>[33]</sup>使用

甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸丁酯-马来酸酐 (GBM) 三元共聚物修饰 AlN, 随后加入 2, 2'-双(4-氰基苯基)异亚丙基树脂基体中。当 AlN 的含量为 7 wt% 时, 复合材料的热导率达到 0.56 W/(m·K)。Qian 等<sup>[34]</sup>使用超支化芳香族聚酰胺改性 AlN, 加入到 EP 中, 当填料含量为 5 wt% 时, 得到的复合材料的热导率为 0.285 W/(m·K)。此外, AlN/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 复合物通过粉末技术制备得到, 热导率达到 1.87 W/(m·K)<sup>[35]</sup>。但是, 低的抗氧化能力和相对高的介电常数限制了 AlN 的应用<sup>[36]</sup>。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 是一种重要的结构陶瓷材料, 相比于 AlN 和 BN, 它的耐腐蚀能力与抗氧化能力更强。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的热导率可以通过改变本身的组分和微结构进行调控。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 有三种晶体形式 ( $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  相), 其中,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有一个高的热导率<sup>[37,38]</sup>。 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 被用于增加 PE、聚苯乙烯 (PS)<sup>[39]</sup> 和 EP<sup>[40,41]</sup> 的热导率。将  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 填充到 PS 中时, 最高热导率达到 3 W/(m·K)<sup>[39]</sup>, 而填充到 EP 中, 复合材料的热导率约为 1.8 W/(m·K)<sup>[37]</sup>。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/酚醛树脂复合材料可以通过加入合成的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米球来制备得到。该复合材料显示出高导热、结构致密、热稳定性良好、介电损耗低, 击穿强度优异。当填充量为 50 vol% 时, 纳米复合材料的热导率是 3.25 W/(m·K)<sup>[42]</sup>。但是, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的成本较高, 不适用于作为单一填料使用。

BN 有三种晶体形式: 六方氮化硼 (h-BN)、立方氮化硼 (c-BN)、纤锌矿氮化硼 (w-BN)。h-BN 的热导率呈现各向异性 (面内热导率是 600 W/(m·K), 面外热导率是 30 W/(m·K))<sup>[43]</sup>, 介电常数为 3~5<sup>[44]</sup>, 抗氧化能力优异<sup>[45]</sup>。这些性能使得 h-BN 成为导热绝缘复合材料的优选填料, 近年来也引起了广大研究者的兴趣。Lin 等<sup>[43]</sup>在 h-BN 表面修饰上氧化铁, 加入 EP 复合材料中, 在成型固化过程中依靠外部磁场对其进行垂直方向的取向重排, 当填料含量为 20 wt% 时, 得到的复合材料的面内热导率为 0.85 W/(m·K), 相比于未取向的复合材料 (0.4 W/(m·K)), 增加了大约两倍。Zhu 等<sup>[44]</sup>在 h-BN 填充量为 50 vol% 时制备得到一个超高热导率 (145.7 W/(m·K)) 的 h-BN/纤维素复合材料, 这主要是因为抽滤成膜的方法可以实现最大化取向排列, 纤维素作为桥连接 h-BN 片, 热量可以快速沿着 h-BN 片层的取向方向传播。Zeng 等<sup>[46]</sup>使用冰模板的方法构筑三维 h-BN 网络, 随后注入 EP, 得到的复合材料在填料含量为 9.29 vol% 时, 热导率为 2.85 W/(m·K), 热膨胀系数为 24-32 ppm/K。Chen 等<sup>[5]</sup>使用溶胶-凝胶与冷冻干燥的方法制备三维 h-BN/纤维素复合物, 随后注入 EP, 在填料含量为 9.6 vol% 时, 复合材料的热导率为 3.13 W/(m·K), 体积电阻率为 10<sup>15</sup>  $\Omega$ ·cm。Shen 等<sup>[47]</sup>使用聚多巴胺 (PDA) 包覆 h-BN, 随后加入到聚乙烯醇 (PVA) 基体中, 制备得到的复合材料在填料含量为 10 vol% 时, 热导率为 5.4 W/(m·K)。

### 1.1.3 其它陶瓷填料

除了氧化物和氮化物这些常见的陶瓷填料, 还有部分碳化物陶瓷填料, 比如: SiC。SiC 能耐高温且热导率较高。Gu 等<sup>[48]</sup>使用多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS) 改性 SiC 粒

子, 联合机械球磨与热压技术, 制备改性 SiC/超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 复合材料, 当填料含量为 40 wt% 时, 复合材料的热导率达到 1.135 W/(m·K)。通过加入硅烷改性的 SiC 纳米粒子, EP 复合材料的热导率达到 4.1 W/(m·K)<sup>[49]</sup>。除了 SiC 粒子, SiC 晶须也被用于制备高导热复合材料<sup>[50,51]</sup>。

#### 1.1.4 复合陶瓷填料

依靠单一填料会使复合材料的热导率增长受限。同时, 部分填料虽然各方面的性能可以很好地满足导热材料的要求, 比如: SiC, 但是昂贵的价格使其不适用于作为单一填料来使用。因此, 复合陶瓷填料普遍被用于聚合物基复合材料。使用复合填料可以最大化封装密度, 减小加工中的黏度, 优化导热网络的形成, 有效地建立导热通路。

根据填料的形状与尺寸, 复合填料可以分为两个部分。其一, 具有不同尺寸的填料混杂填充, 尤其是将纳米尺寸与微米尺寸的填料混合使用, 可以有效地改善复合材料的热导率<sup>[52]</sup>。例如: 将不同尺寸的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 AlN 的二元混合物填充到 EP 中, 结果显示当大尺寸粒子与小尺寸粒子的体积比是 7: 3 时, 复合材料的热导率明显增加<sup>[53]</sup>。其二, 具有不同形状或者维数的填料复合使用填充聚合物基体, 比如: 球形粒子与片状填料混合填充<sup>[54-56]</sup>、球形粒子与线型填料混合填充<sup>[50,57]</sup>、片状填料与星状填料混合填充<sup>[58]</sup>等。使用这种混合填充体系对复合材料的热导率有正向协同效应, 从而改善导热性能。Li 等<sup>[58]</sup>使用四足型 ZnO 晶须和 h-BN 混合填料填充酚醛树脂, 当 h-BN 含量为 30 wt%、ZnO 含量为 30 wt% 时, 复合材料的面内热导率大约是 1.96 W/(m·K)。这主要是因为多维数的填料与低维数填料混合后, 可以辅助完成导热网络的构建。

#### 1.1.5 金属填料

金属晶体中存在大量自由移动的电子, 热量的传导路径主要依靠自由电子, 因此, 使用金属填充聚合物时易致使复合材料导电, 在金属表面涂覆绝缘涂层可以很好地解决这个问题。包覆上绝缘涂层后, 既能增加金属填料与聚合物基体的相容性, 改善金属在基体中的分散, 又能强化界面的相互作用, 有利于声子的传播。金属由于具有较大的刚性而聚合物基体柔韧性较强, 均匀的纳米涂层可以作为金属与聚合物基体间的过渡层, 减少填料与基体模量的不匹配, 充当跳板作用来减少声子传播的阻碍, 从而提高复合材料的热导率。具有核-壳结构的填料可以提高树脂的介电性能, 氧化物在金属表面均匀的包覆阻碍金属间的电子流动, 中断电子传输的路径, 进而有效地避免形成导电网络, 满足绝缘性能的要求。

Zhou 等<sup>[59]</sup>制备 SiO<sub>2</sub> 包覆 Ag 纳米粒子 (SiO<sub>2</sub>@AgNPs), 当添加 50 vol% 的 SiO<sub>2</sub>@AgNPs 到 PI 树脂中时, 复合材料的热导率为 7.88 W/(m·K), 介电常数为 11.7。Chen 等<sup>[60]</sup>使用 SiO<sub>2</sub> 包覆 Ag 纳米线, 随后填充 EP。当填料的含量为 4 vol% 时, 复合材料的热导率为 1.03 W/(m·K), 电阻率约为 1.385×10<sup>14</sup> Ω·cm。

此外, Zhou 等<sup>[61,62]</sup>制备 Al@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> 多层包覆的核-壳结构的金属 Al 粒子。使

用这个复合填料时, PI 复合材料的热导率为  $3.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (填料含量为 40 vol%), 相对介电常数为 20.7。使用多层包覆的金属 Al 纤维 ( $\text{AlF}@Al_2O_3@SiO_2$ ) 和  $\text{Al}@Al_2O_3@SiO_2$  作为混杂填料, 当  $\text{AlF}@Al_2O_3@SiO_2$  与  $\text{Al}@Al_2O_3@SiO_2$  的体积比为 0.75、总的填料含量为 50 vol% 时, 复合材料的热导率为  $15.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 相对介电常数为 19.6。

### 1.1.6 碳系填料

碳系材料如石墨烯、CNT、碳纤维具有超高的热导率 (石墨烯的热导率大约为  $5300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , CNT 的热导率大约为  $3500 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 碳纤维的热导率大约为  $50 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )<sup>[63-65]</sup>, 因此被认为是最有潜力的导热填料。基于 Max-well 混合理论, 仅仅填充 1 vol% 的 CNT, 聚合物的热导率可以增加 50 倍<sup>[66]</sup>。然而, 碳系材料本身高的电导率限制了其在绝缘领域的应用。

为了阻止碳系材料间建立导电网络, 与金属填料类似, 可以通过在碳系材料的表面包覆上无机材料, 比如: 氢氧化铝 ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )<sup>[67]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[68]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[69-71]</sup>、 $\text{SiC}$ <sup>[72]</sup>和  $\text{BN}$ <sup>[73]</sup>等。通过在石墨片上面包覆  $\text{SiO}_2$  可以得到导热绝缘填料<sup>[74]</sup>, 在填料含量为 22.9 vol% 时, 复合材料的电阻率是  $1.0 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ , 热导率是  $3.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Cui 等<sup>[71]</sup>使用溶胶-凝胶方法在多壁碳纳米管 (MWCNT) 上面包覆  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2@\text{MWCNT}$ ) 填充 EP 基体, 在填料含量为 0.5 wt% 和 1 wt% 时, 复合材料的热导率分别增加了 51% 和 67%。其中,  $\text{SiO}_2$  改善了刚硬的 CNT 与软的 EP 基体间的模量失配, 同时阻碍了 CNT 间电子传输, 保持了最终复合材料的高的电阻率。 $\text{SiO}_2$  包覆层的厚度对热导率也有一定的影响。Zhao 等<sup>[75]</sup>研究了不同  $\text{SiO}_2$  包覆层厚度的  $\text{SiO}_2@\text{MWCNT}$  对聚氨酯 (PU) / $\text{SiO}_2@\text{MWCNT}$  复合材料导热性能的影响。

金属填料与碳系填料经过表面包覆绝缘涂层后, 对复合材料的绝缘性能有了一定的保护, 但是由于其本质导电, 这种填充方式对加工条件、填充含量等都有苛刻要求, 不适用于对绝缘性能要求严格的热管理材料。

## 1.2 氮化硼

### 1.2.1 氮化硼的结构与性能

BN, 是由同等数量的硼 (B) 原子和氮 (N) 原子组成。以前, 研究者们认为 BN 只能通过合成的方法得到, 最近在自然界中开始被发现<sup>[76]</sup>。在 1842 年, Balmain 等<sup>[77,78]</sup>首次合成 BN, 他们使用的原料是硼酸和氰化钾。但是, 直到 1960 年, 这种合成的 BN 还是不能以粉末或者热压形状稳定存在。现代的加工技术已经实现多种晶型的 BN 的商业化生产。BN 的结构类似于碳, 存在多种晶体形式, 包括: h-BN、c-BN、w-BN。h-BN 的结构类似于石墨, 具有层状结构, 是一种白色光滑的 BN 多晶, 该层状结构也可以堆砌成菱形。BN 的另一种常见结构是 c-BN, 结构类似于钻石, 是迄今为止已知的第二种最硬的材料。还有一种是 w-BN, 结构类似于六方碳。图 1-1 展示了 BN 的晶体结构类

型和相应的平衡相图。

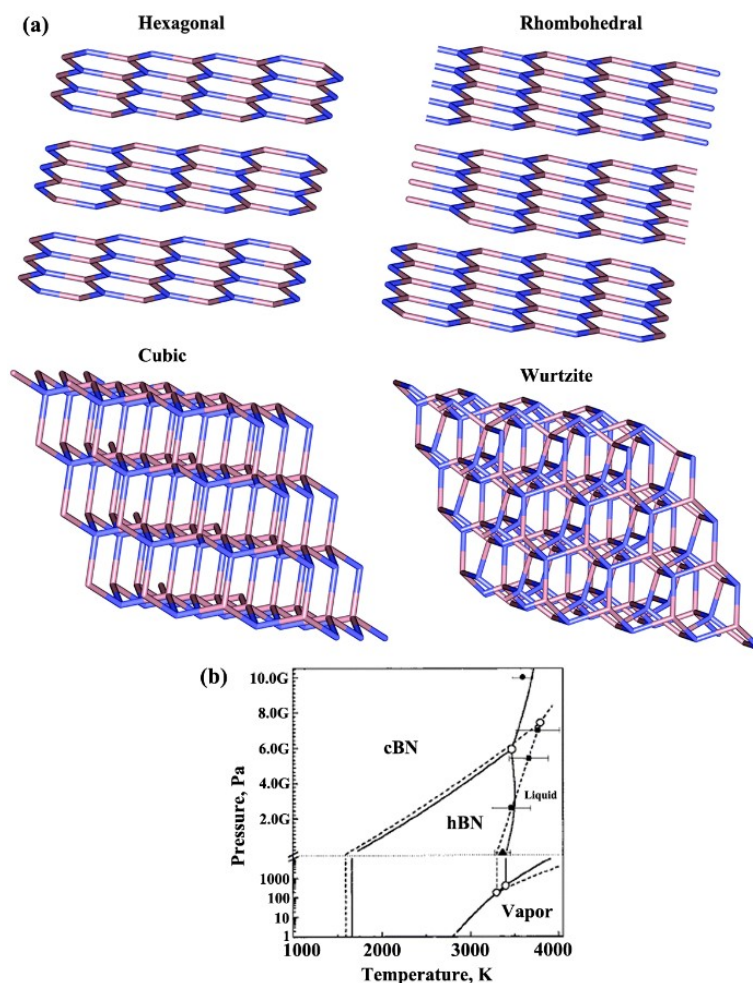


图 1-1 BN 的晶体结构 (a) 和相图 (b) [79]

Figure 1-1 Crystal structures (a) and phase diagram (b) of BN<sup>[79]</sup>

在标准条件下, h-BN 在这三种 BN 相态中是最稳定的。单层 h-BN 可以看作是单层石墨烯上的碳原子被交替排列的 B 原子与 N 原子完全取代(图 1-2a)。在单个 h-BN 片层上, 相邻原子间由共价键连接; 而相邻的 h-BN 片层间以弱的范德华力堆砌。与石墨烯不同, 相邻的 h-BN 片层上面的六方原子晶格结构可以重叠, B 原子与 N 原子沿着 *c* 轴对称, 呈现 AA'堆垛(图 1-2b、c); 而相邻的石墨烯片层间, 六方原子晶格结构不是重叠的, 相互移动了半个六方, 呈现 AB 堆垛(图 1-2d、e)。由于 B 原子与 N 原子的电负性不同, B-N 键是部分离子化的, 使得相邻 h-BN 片层间不仅存在范德华力, 还存在“lip-lip”作用。在相邻片层的原子间会形成化学键作为桥或者焊点, 通过减少在边缘的悬空键的数目与阻错效应可以实现亚稳态能量最小化。因此, 形成多层 h-BN 可以稳定整体的结构<sup>[80-82]</sup>, 从 h-BN 粉体剥离出少数层的 h-BN 纳米片相比于石墨烯更加困难。

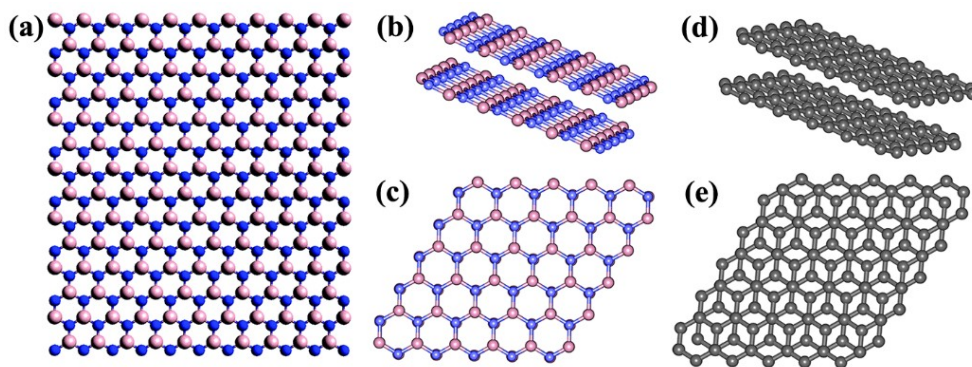


图 1-2 (a) h-BN 片的结构模型；(b、c) h-BN 的堆垛序列结构模型；(d、e) 石墨烯片的堆垛序列结构模型<sup>[83]</sup>

Figure 1-2 (a) Structural models of h-BN. Structural models of h-BN (b, c) and graphene (d, e) showing the stacking sequence<sup>[83]</sup>

因为 h-BN 这些独特的结构特征，h-BN 具有许多重要的性质。例如：h-BN 具有一个宽的带隙 ( $\sim 5.9 \text{ eV}$ )<sup>[84-86]</sup>，使其拥有电绝缘的特性，可以作为绝缘复合材料的填料<sup>[87]</sup>。受到 h-BN 的极化影响，相比于 CNT，聚合物与 h-BN 间的界面结合力更强<sup>[88]</sup>。h-BN 具有优异的抗氧化能力（在空气中可以耐  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  高温<sup>[89]</sup>；在真空条件下，h-BN 可以耐  $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[90]</sup>），使其适用于高性能防腐涂层<sup>[91]</sup>。h-BN 的热量传导主要依靠声子，氮化硼纳米片 (BNNS) 的室温晶格热导率是  $600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[92,93]</sup>。它还具有低的热膨胀系数（1 层、2 层、9 层分别对应  $-3.41 \times 10^{-2}$ 、 $-3.15 \times 10^{-2}$  和  $-3.78 \times 10^{-2} /(\text{cm}\cdot\text{K})$ ）<sup>[11,43]</sup>。h-BN 的厚度低于  $50 \text{ nm}$  时，弯曲模量约为  $31.2 \text{ GPa}$ ，弹性常数为  $220\text{-}510 \text{ N/m}$ ，杨氏模量约为  $1 \text{ TPa}$ <sup>[94,95]</sup>，使其适用于聚合物的力学增强<sup>[96]</sup>。由于 h-BN 具有宽的带隙，原料呈现纯白色，使其具有紫外可见光吸收和发光性能<sup>[97-99]</sup>，这种光学特性使其适用于制备可见光透明聚合物膜，用于阻挡紫外线。此外，加入 h-BN 到聚合物基体中可以得到紫外光发射复合材料。由于 h-BN 具有这些优异的特性，使其适用于作为导热绝缘聚合物基复合材料的填料，特别是 BNNS，被认为是高导热绝缘聚合物基复合材料的最佳填料。

### 1.2.2 氮化硼的制备

合成与加工条件对 h-BN 的结构和性质起着决定性的作用，从而影响了 h-BN 在设备中的性能。因此，h-BN 的可控制备对复合材料的性能非常关键<sup>[83,100]</sup>。单层与多层的 BNNS 的制备方法主要包括力学剥离、液相剥离、化学气相沉积 (CVD)、外延等。主要目标是制备高质量的、大尺寸的 BNNS。

#### 1.2.2.1 力学剥离

2008 年，Zettl 等<sup>[101]</sup>首次报道了使用力学剥离技术实现 BNNS 与  $\text{SiO}_2$  片的分离，得到自支撑的、微米级的、薄的、结晶性的、连续性的 BNNS，片厚度为  $3.5\text{-}80 \text{ nm}$ ，这

些单层与少数层的 BNNS 的结构排布、化学特征、边缘构建、缺陷动力学也被研究<sup>[102,103]</sup>。然而，受到原始 h-BN 粉末的尺寸限制，得到的 BNNS 片的尺寸也受限 (<几微米)。但是，通过剥离大尺寸的 h-BN 单晶可以得到尺寸大于 100  $\mu\text{m}$  的 BNNS<sup>[104,105]</sup>。

力学剥离包括直接力学剥离<sup>[101,102,106]</sup>和别的通过剪切力发生的剥离<sup>[106-108]</sup>。球磨是一种使用剪切力剥离 h-BN 粉末生成 BNNS 的非常好的方法。高产量、高质量的 BNNS 可以通过低能球磨方法<sup>[106]</sup>、联合低能球磨和超声过程<sup>[109,110]</sup>制备得到。例如，Yao 等<sup>[109]</sup>在十二烷基硫酸钠 (SDS)-水溶液中剥离 h-BN 成单层与少数层 BNNS，获得的分散液中 BNNS 的浓度为 1.2 mg/mL (图 1-3)，该分散液具有出色的稳定性 (图 1-3e)。上述提到的方法都是基于液体介质，此外，也可在固体介质中实现<sup>[111]</sup>。

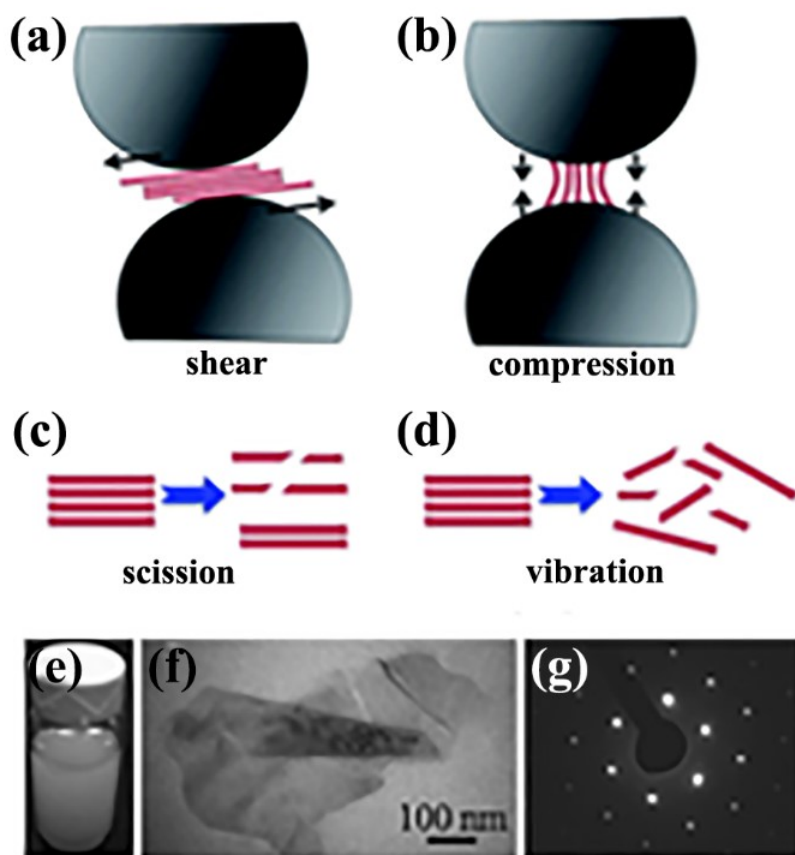


图 1-3 通过低能球磨技术实现二维纳米片的剥离，作用力为剪切力 (a) 和压缩力 (b)；在超声过程中由于超声 (c) 和震荡 (d) 引起的断裂对二维纳米片的影响；(e) BNNS 在 SDS-水体系中的分散液；(f) BNNS 的 TEM 图片；(g) BNNS 的选区电子衍射 (SAED) 图片<sup>[109]</sup>

Figure 1-3 Exfoliation of two dimensional sheets by shear force (a) and compression force (b) during the ball milling process. The sonication-induced scission (c) and vibration-induced exfoliation (d) effects on two dimensional sheets due to sonication. (e) BNNS dispersion in SDS-water solution. TEM (f) and SAED (g) images of BNNS<sup>[109]</sup>

### 1.2.2.2 液相剥离

2008年, Han等<sup>[112]</sup>首次实现了 h-BN 在液相中剥离成单层与少数层 BNNS。0.2 mg 的 h-BN 晶体在 5 mL 的聚(间-苯基-亚乙烯基-共-2, 5-二羟基-对亚苯基亚乙烯基)的 1, 2-二氯乙烷溶液中分散<sup>[112]</sup>, 可以破坏 h-BN 层间的范德华力。随后, Zhi等<sup>[113]</sup>报道将 1 g h-BN 粉末在 40 mL N, N'-二甲基甲酰胺(DMF)中剧烈超声, 实现了大规模制备 BNNS。为了克服 BNNS 片层间的范德华力, 可以进一步优化选择合适的溶剂, 其表面能应与 BNNS 相匹配。

在浴超声辅助作用下, 没有使用任何表面活性剂或者有机溶剂, 通过剪切原始 h-BN 粉末可以直接在水中实现剥离<sup>[114]</sup>。联合极性溶剂与超声作用可以实现 h-BN 的完全剥离, 形成单层与少数层 BNNS 水溶液分散液。然而, 由于超声水解的作用, 产物中 BNNS 的片尺寸减小。随后, Smith等<sup>[115]</sup>加入一种合适的离子表面活性剂(胆酸钠), 茈萜生物作为稳定剂, 得到一个高产率的 h-BN 晶体, 并且在水溶液中表现出优异的分散性。

选择 h-BN 的剥离溶剂的思路是基于剥离石墨, 但是, 由于石墨烯片层间与 BNNS 片层间的作用力不同, BNNS 的产率受限。Shi等<sup>[116]</sup>使用甲磺酸实现 h-BN 的剥离, 得到的分散液浓度为 3 mg/mL。使用这个溶剂可以改善产率, 增强 BNNS 在溶剂中的分散。为了进一步探索剥离溶剂的选择规则, 需要全面了解不同溶剂在 h-BN 的剥离过程中的作用。Coleman等<sup>[117]</sup>没有使用表面活性剂, 在常见溶剂中剥离多种层状材料。结果显示合适的剥离溶剂应该满足剥离能量最小化, 或者具有足够强的表面张力来克服层间范德华力, 例如  $\gamma=40 \text{ mJ/m}^2$ , 以形成良好的分散液。其中, 溶剂的极性、氢键和内聚能密度可以通过汉森溶解度参数(HSP)来验证。考虑溶剂和溶质之间的相互作用和结合能后, 异丙醇(IPA)是一种用于剥离 h-BN 的优选溶剂, 得到的 BNNS 分散液的产率是 50%, BNNS 的浓度是 0.06 mg/mL。

为了进一步优化条件, 在 HSP 的理论指导下, 发展了混合溶剂的方法<sup>[118]</sup>。通过比较不同溶剂混合物之间的 HSP 距离和  $R_a$  值, 最终选择两种“弱”溶剂, 即乙醇和水, 作为 h-BN 的剥离试剂。如图 1-4a 所示, 使用的溶剂是 55%的乙醇/水, 得到的 BNNS 分散液呈现“乳白色”, 浓度可以达到  $0.075 \pm 0.003 \text{ mg/mL}$ , 相比于使用 IPA 作为溶剂时高出了 37 倍。Cao等<sup>[119]</sup>报道了氨溶液与 IPA 的混合溶剂超声方法, 其中氨具有 Lewis 碱特征、低沸点、表面张力为  $57 \text{ mJ/m}^2$  等优势, 有利于实现剥离过程。剥离步骤有三步: (a) 氨分子的嵌入; (b) 形成泡芙结构; (c) h-BN 片层在超声作用下的剥离, 这与 Ajayan 等人<sup>[120]</sup>提出的过程是一致的。基于热力学理论和 WORK (Wendt、Owen、Rabel 和 Kaelbe) 理论, 通过精确确定表面张力来获得组分的比率, 然后将其用作筛选溶剂的关键参数。当 BNNS 的表面张力与溶剂相匹配时, BNNS 分散组分的极性的比例约为 0.45, 可以达到高度稳定的分散液。最近, 没有使用任何表面活性剂或分散剂, 使用亚硫酰氯作为溶剂, 得到的 BNNS 的产率是 20 wt%<sup>[121]</sup>。亚硫酰氯拥有大的表面张力

( $\gamma=33.3 \text{ mN/m}$ )、小的 HSP 距离( $R_a=2.59 \text{ \AA}$ ), 与 h-BN 相似, 使其成为剥离与稳定 BNNS 分散液的优选溶剂。然而, 由于亚硫酰氯具有高的反应性, 在反应过程中对其它化合物有干扰, 且完全去除亚硫酰氯很困难。

除了上述方法之外, 在液相中剥离 h-BN 还有一些其它的方法, 包括: 微流体结合 DMF/氯仿混合溶剂法<sup>[122]</sup>、电场辅助液相剥离法<sup>[123]</sup>、微波辐射辅助剥离法<sup>[124]</sup>、联合液相剥离与快速淬火法<sup>[125]</sup>、磁力搅拌辅助超声技术<sup>[126]</sup>、基于微波的溶剂热工艺<sup>[127]</sup>, 其主要目的在于生产大规模的 BNNS 分散液。

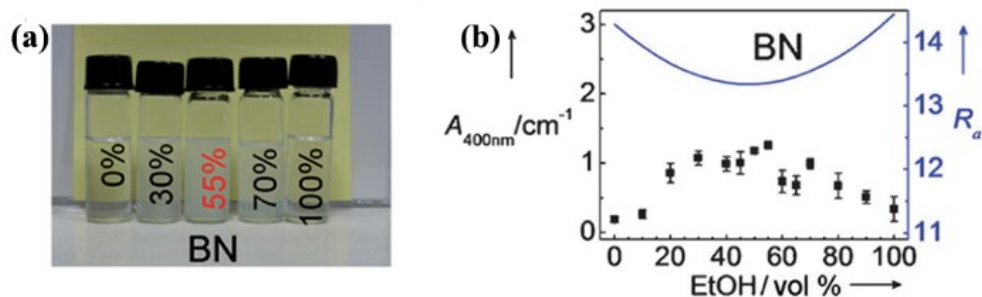


图 1-4 (a) BN 在乙醇/水混合溶剂中的分散液; (b) BN 在乙醇/水混合溶剂中的悬浮液和相应的  $R_a$  值<sup>[127]</sup>

Figure 1-4 (a) BN dispersions in ethanol/water. (b) BN suspensions in ethanol/water and the corresponding  $R_a$  values<sup>[127]</sup>

### 1.2.2.3 外延

1990 年, Paffett 等<sup>[128]</sup>开创性地报道了在金属 Pt (111) 和 Ru (001) 基底上通过吸附和解析硼嗪来外延生长 BNNS。单层 BNNS 在 Pt (111) 和 Ru (001) 基底上的解离程度不同, 因此, BNNS 的有效覆盖率不同, 分别为 0.36 和 0.15。硼嗪中 B 原子与 N 原子的化学计量比是 1:1, 避免了复杂的沉积化学反应。随后, Oshima 等<sup>[129]</sup>以硼嗪为前驱体, 在 Ni (111) 基底上生长了单晶单层 BNNS。然而, 与 Paffett 的报道类似<sup>[128]</sup>, 存在生长第二层或更多层比较困难的问题, 第二层的生长相比于第一层的生长需要高约 300 倍的前体暴露。但是, 单层 BNNS 的生长行为和电子性质几乎不依赖于支撑基底的差异<sup>[130]</sup>。由于 Ni (111) 表面 ( $2.49 \text{ \AA}$ ) 与本体 h-BN ( $2.5 \text{ \AA}$ ) 之间的晶格常数差别较小, 使得 Ni 箔成为很好的用于生长 h-BN 的基底。

由于硼嗪具有毒性、室温为液体状态 (熔点约为  $-58 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 使用硼嗪会使实验过程比较复杂。三氯代硼胺 ( $\text{ClBNH}$ )<sub>3</sub> 是一种稳定的、易于处理的前驱体, 因而被用于取代硼嗪在 Ni (111)<sup>[131]</sup>和 Pt (111)<sup>[132]</sup>上生长 h-BN。在单层 h-BN/Pt (111) 体系中可以观察到两种结构: A-型 (B 和 N 亚晶格的取向与 Pt (111) 基底重合) 和 B-型 (B 和 N 亚晶格的取向相对于 Pt (111) 基底旋转  $30^\circ$ ), 这表明前驱体化学和使用的基底金属对单层 h-BN 的形成、取向排布和电子结构有显著影响。

2004 年, Corso 等<sup>[133]</sup>在 Rh (111) 基底上合成了纳米网状结构的 h-BN, 并且表现出高度的周期性。他们对样品的晶体结构进行了研究, 发现纳米网孔的形状和大小依赖于所用基底的类型<sup>[134-140]</sup>。根据前人报道, 纳米网状结构 h-BN 可以在 Rh (111) 和 Ru (0001) 上生长, 而形成单个平整的单层 h-BN 使用的基底包括: Pd (111)、Pt (111)、Cu (111)、Mo (110)、Cr (110)、Fe (110) 和 Ni (111)。在这些基底上生长出的不同形貌主要是因为 h-BN 在基底上的生长过程中的界面化学键合作用以及前驱体的吸附/解析过程的不同。当在 Ir (111) 上进行合成时, 单层 h-BN 和纳米网状结构 h-BN 可以同时存在。形成纳米网状结构 h-BN 的具体步骤: (a) 硼氮被吸附到基底上; (b) 前驱体被分解以形成可移动表面物质; (c) 物质发生扩散和聚集以形成 h-BN 岛; (d) 连接 h-BN 岛以形成致密的 h-BN 纳米网格结构。h-BN 纳米网状结构在 Rh (111)<sup>[141]</sup>、Ru (0001)<sup>[142]</sup>、Ir (111)<sup>[143]</sup>基底上的形成过程使用实时显微镜进行观测, 结果表明温度、基底条件、前驱体类型和浓度以及分压对形成纳米网状结构都可能起作用。

最近, 在晶圆上生长 h-BN 取得了很大进展, 在 4 英寸的 Rh (111) 基底上形成了单层 h-BN, 制备过程是在改良的具有自行终止过程的超高真空室内完成的<sup>[144]</sup>。Rh 基底具有折叠形状, 因此在 h-BN 的表面观察到波纹形态。同样, 在 2 英寸基底上通过外延形成的 h-BN 片层上也观察到了皱纹形貌, 这种形貌随着 h-BN 的厚度增加变得更加明显<sup>[145]</sup>。但是, 采用改良的低压 CVD 法实现了在 2 英寸 *c*-面蓝宝石基底上生长了以 AA' 堆垛顺序排列的无皱纹的少数层 h-BN<sup>[146]</sup>。这些新发现为进一步研究 h-BN 的性质以及纳米级 h-BN 在制造领域的应用提供了新的途径。此外, h-BN 纳米片的制备方法还包括: van der Waals 外延<sup>[147-149]</sup>、分子束外延<sup>[150,151]</sup>、原子层外延<sup>[152]</sup>等外延方法。然而, h-BN 的生长质量不能调控, 制备 h-BN 的参数需要进一步优化, 特别是使用的催化剂基底和转移技术。

#### 1.2.2.4 化学气相沉积

尽管通过外延的方法可以生产具有高结晶度的单层 h-BN, 但是, 产物的形貌对基底极其敏感, 大部分呈现特定取向, 且需要严格的预处理。这些缺陷使得制备过程繁琐而耗时。因此, 迫切需要开发一种新的途径实现在普通基底上生长大面积的、高质量的 h-BN, 并且需要制备工艺与硅基工艺兼容。一般地, 我们可以通过优化合成过程来控制 h-BN 的尺寸、层数、晶体结构等, 该制备过程需要具有兼容性、可操作性以用于特定应用。传统上, 铜箔和镍箔作为催化剂类型的基底, 具有成本低、催化性能优异等优势, 可用于生长石墨烯和 h-BN<sup>[153,154]</sup>。

典型的生长 h-BN 的 CVD 法是使用硼烷和氨硼烷作为前驱体, Cu<sup>[155-161]</sup>、Ni<sup>[162,163]</sup> 和 Pt<sup>[164-167]</sup> 作为基底, 在高温下退火使得产物以更大的粒度再结晶, 保证生成的 h-BN 的覆盖范围从几十微米到几厘米 (图 1-5)。产物的形态和成核密度依赖于基底的预处理和前驱体的分解。前驱体的种类、初始流速、纯度, 以及环境压强等对 h-BN 的生长是

非常重要的参数<sup>[168,169]</sup>。成核密度随着流速的降低而降低；在低压下，h-BN 的横向生长可以持续到与另一个域合并；由于前驱体纯度不高，引入掺杂原子，在反应过程中这些掺杂原子热解不完全。因此，低压和高纯度的前驱体有利于形成高纯度的、均匀连续的 h-BN 薄膜。

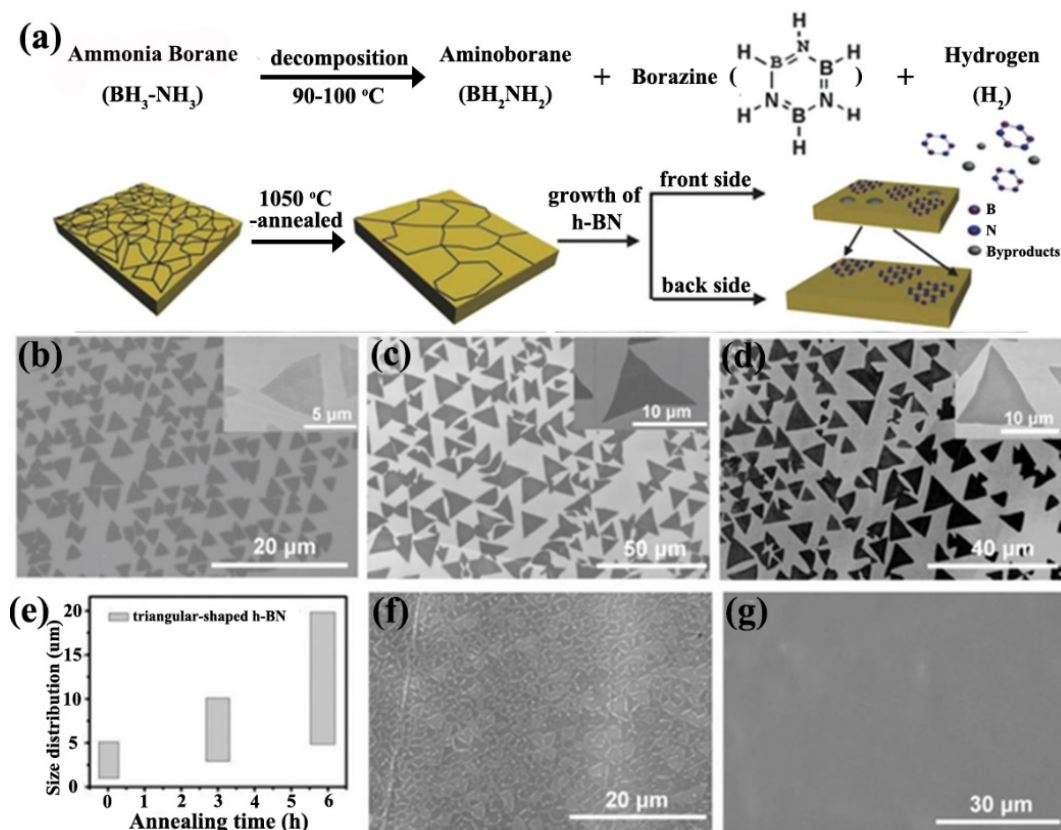


图 1-5 (a) h-BN 的生长过程；没有退火处理 (b) 和分别退火 3 h (c) 和 6 h (d) 生长 h-BN 的 SEM 图片；(e) h-BN 的区域尺寸分布与 Cu 箔的退火时间的关系；生长时间分别为 65 min (f) 和 70 min (g) 形成的 h-BN 膜的 SEM 图片<sup>[158]</sup>

Figure 1-5 (a) Growth procedure of h-BN. SEM images of h-BN without pre-annealing (b) and with annealing for 3 h (c) and 6 h (d). (e) The h-BN domains size distribution variations with Cu annealing time. SEM images of h-BN film with growth time of 65 min (f) and 70 min (g)<sup>[158]</sup>

除了常见的基底，一些其它的基于催化剂的基底也被研究。例如：在异质外延 Co 膜上合成均匀的单层 h-BN<sup>[170]</sup>，但是，h-BN 不能完全覆盖。使用 Cu-Ni 合金作为基底，Lu 等<sup>[171]</sup>生长了单晶单层 h-BN 晶体，晶粒面积约为 7500  $\mu\text{m}^2$ ，这比前人报道的要大 2 个数量级。引入 Ni 可以有效地将成核密度降低至 60 per  $\text{mm}^2$ ，从而生成大尺寸的 h-BN。同样地，通过控制 Si 扩散到 Fe 薄膜中的含量，应用活性 Si 掺杂 Fe 基底可以调控 h-BN 的成核密度<sup>[172]</sup>。虽然控制了 h-BN 的成核密度和层数，但是两个 h-BN 区域之间的晶界

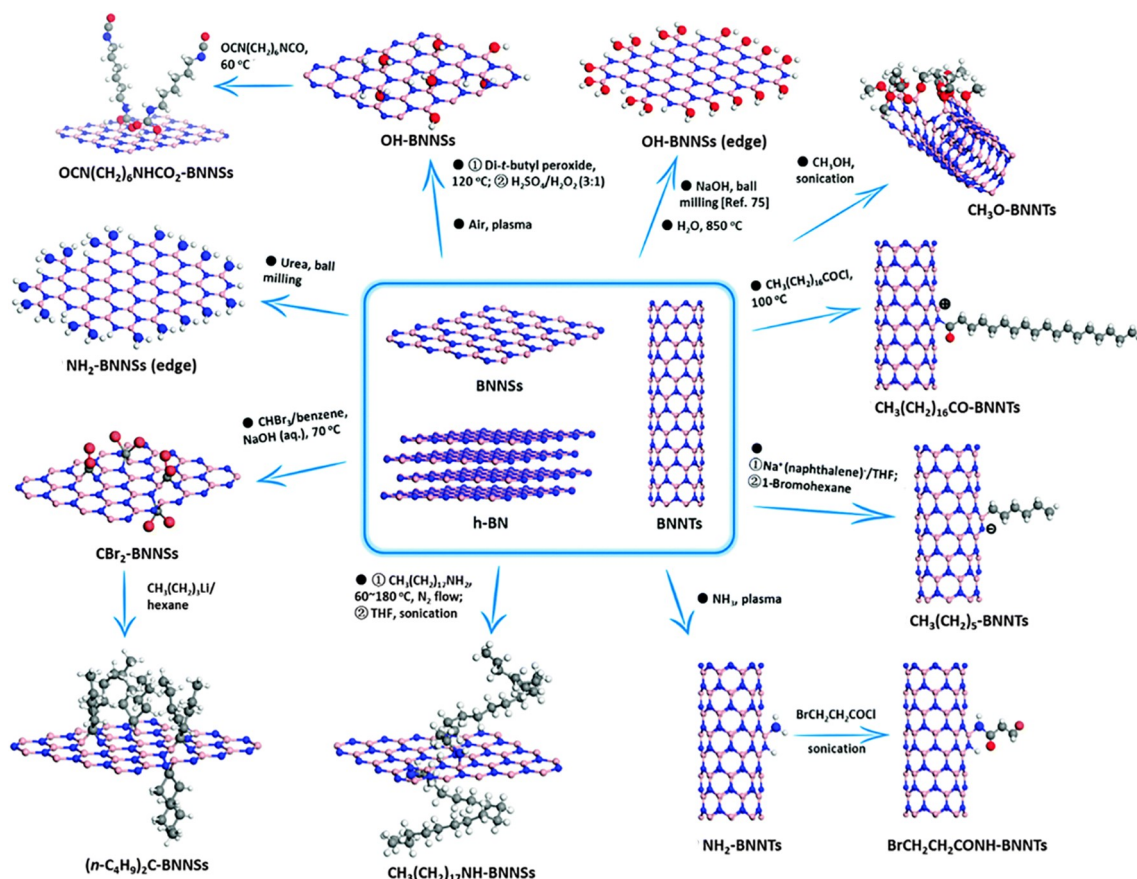
严重影响了 h-BN 的质量。因此, Kim 等<sup>[173]</sup>提出使用纳米晶体石墨烯作为种子层生长大面积的 h-BN, 可以得到无缺陷的 h-BN。

为了防止转移过程中的化学污染并满足制备工艺与 CMOS 工艺兼容, 使用没有催化剂的绝缘基底(例如 SiO<sub>2</sub>/Si)来生长 h-BN 以及随后的转移工艺被系统研究。Yu 等<sup>[174]</sup>报道了一种无催化剂的方法, 通过微波等离子体 CVD 在 Si 基底上生长 h-BN, 得到的三角形 h-BN 的尺寸为 0.8-2.5 μm, 并且与基底具有不同的倾斜角。此外, 在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上可以使用 B、MgO、氧化亚铁(FeO)粉末和氨的混合物生长少数层 h-BN<sup>[175]</sup>。得到的 h-BN 将 SiO<sub>2</sub> 的表面均匀覆盖, 厚度小于 5 nm, h-BN 间的晶粒大小和相对间距可以通过控制生长时间和温度来调节。在 SiO<sub>2</sub>/Si 基底上, 在真空环境中可以直接生长晶圆级多层 h-BN<sup>[176]</sup>。

尽管已经实现了大面积、少数层 h-BN 的生长, 但是, 制备层数可控的、高度结晶的 h-BN 仍然具有挑战。与其它二维材料类似, 通过控制反应温度低于 800 °C, 我们可以通过晶种改善 h-BN 的成核。所选择的基底的结晶度和缺陷显著影响得到的 h-BN 的质量和厚度。使用氧/氨等离子体轰击与再结晶过程处理 h-BN 表面可以在一定程度上控制 h-BN 的成核密度和成核面积。通过改变前驱体, 比如: 种类、数量、比例等, 可以控制 h-BN 的尺寸和层数, 以及模拟生长过程以探索反应腔内的动力学和热力学, 为实际应用提供理论指导。还有一些其它的方法, 比如: 离子插层辅助剥离、物理气相沉积、脉冲激光沉积、含 B 和 N 元素的化合物的热解、氮化硼纳米管(BNNT)的解缠结。

### 1.2.3 氮化硼的修饰

由于 h-BN 表面光滑, 呈现惰性, 其在溶剂中的难分散以及在聚合物基体中的不溶不熔、易团聚、难加工等问题, 限制了它的实际应用。通过对 h-BN 表面进行修饰可以改善这些问题。但是, h-BN 结构中的化学活性位点很少, 因此, 有关 h-BN 的修饰很少被报道。已经报道的修饰 h-BN 的方法是基于打开 h-BN 结构中的极性或者共轭 π 键。新生成的键通常是等量出现的, 当一个基团与 B 原子或者 N 原子形成单键, 通常会存在一个补偿的官能团连接到未配对的 N 原子或者 B 原子上来平衡总的电荷。部分官能团在 h-BN 的 π 键打开时, 可以与之形成一个桥键, 类似于 C=C 键的环氧化。最简单的修饰 h-BN 的结构模型通常是两种官能团同时加入邻近的 B-N 单元。然而, 在共轭碳体系中的化学修饰的实验与理论研究表明, 当电荷与方向性得到满足时, 键接的官能团不仅限于在相邻的位置(它们可以在空间上分开), 这种规律也适用于 h-BN 体系。羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)、醚基(-OR)、氨基(-NHR)、酮基(-COR)、烷基(-R)、卤素(-X)等已经通过化学修饰成功引入到 h-BN 结构中(图 1-6)。

图 1-6 h-BN 的化学修饰方法<sup>[177]</sup>Figure 1-6 Chemical functionalization of h-BN<sup>[177]</sup>

### 1.2.3.1 共价化学修饰改性

h-BN 中的 B-N 键具有部分离子化的特征，B 原子与 N 原子分别显示正电荷（缺电子中心）和负电荷（富电子中心）。这些性质使得 B 位点容易受亲核试剂进攻，N 位点容易受亲电试剂进攻。羟基是 h-BN 化学修饰中重要的官能团，它是通过共价键连接到 h-BN 结构中的 B 位点上以实现化学修饰。羟基化 h-BN (BN-OH) 可以应用于多种领域，比如：先进材料的填料、生物过程、作为引发剂用于进一步的反应以及设计更复杂的 h-BN 衍生物。在 h-BN 的结构中引入羟基的方法主要包括：双氧水处理、水超声处理、有机过氧试剂过渡、空气等离子体处理、高温蒸汽处理、球磨法等。

Zhi 等<sup>[178]</sup>将 BNNT 与双氧水混合，在高压釜中进行化学反应生成羟基化 BNNT (BNNT-OH)，双氧水在 120 °C 会产生羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ )，然后与 BNNT 反应。X 射线光电子能谱 (XPS) 与傅里叶转换红外光谱 (FT-IR) 证实产物中 -OH 成功化学键接到 BNNT 的 B 位点上。得到的 BNNT-OH 包含约 6 wt% 的氧原子，可以形成浓度约为 0.25 mg/mL 的稳定的水溶液分散液。随后，Lin 等<sup>[114]</sup>报道了更加简便的方法，将 h-BN 直接在水中超声得到 BNNT-OH。该分散液的浓度为 0.05-0.1 mg/mL，并且 h-BN 被剥离

成单层和少数层。其中，h-BN 层的剥离、剪切和羟基化是由超声辅助水解引起的。

Coleman 等<sup>[179]</sup>报道采用过氧化二叔丁基在 BNNS 的表面引入烷基，进一步使用硫酸/双氧水处理后，键接的叔丁氧基水解成·OH。在第一步中估算的功能化程度大约为 4 at%，得到的羟基化 BNNS (BNNS-OH) 在水中的浓度大约是 0.1 mg/mL。接着，他们发现通过暴露 BNNS 在空气等离子体中可以制备得到 BNNS-OH<sup>[180]</sup>。这是因为空气中包含氧气和湿气，可以产生·OH，然后与 BNNS 在等离子体条件下反应。由于·OH 与烷氧基自由基是活泼中间体，这些试剂与 BNNS 表面的 B/N 位点的反应可以无序进行，所以，BNNS 的面内和边缘位点都可以实现功能化。形成的 sp<sup>3</sup> 杂化的 N-O 键不稳定，可以被其它官能团取代或者重新生成。使用本体 h-BN 粉末作为前驱体，Lee 等<sup>[181]</sup>提出了一种碱辅助球磨技术同时实现 h-BN 的剥离和功能化。氢氧化钠 (NaOH) 溶液在球磨过程中可以实现对 h-BN 片的剪切和功能化。其中，高速球磨提供了剥离材料需要的剪切力，产物的氧含量大约为 6.4 at%，结果表明 BNNS 的功能化主要在边缘发生，面内 B 位点也有部分被羟基化。最近，Xiao 等<sup>[182]</sup>使用高温蒸汽处理 h-BN，制备得到 BNNS-OH，同时实现了 h-BN 的剥离和羟基化。

除了羟基修饰外，氨基对于 BNNS 的功能化也是一个非常重要的官能团。与-OH 相似，BN 表面电负性的 B 位点可以被-NH<sub>2</sub> 或者-NHR 修饰。在 2007 年，Zettl 等<sup>[183]</sup>报道-NH<sub>2</sub> 可以接枝到 BNNT 的表面，方法是通过 BNNT 壁的无定形化。Liao 等<sup>[184]</sup>发现 BNNT 可以在氨水溶液中、超声条件下被刻蚀。经过-NH<sub>2</sub> 修饰后，可以观察到解缠结和游离的 BN 纳米带。Lei 等<sup>[185]</sup>通过球磨 h-BN 与尿素的混合物合成氨基化 BNNS (BNNS-NH<sub>2</sub>)，得到的 BNNS-NH<sub>2</sub> 在水溶液中分散良好，形成了胶体溶液。经过不同的除水过程后可以得到 BNNS 气凝胶或者一个近乎透明的 BNNS 膜。如上所述，在 BN 结构中的 B 原子的正电荷可以与 Lewis 碱作用。Xie 等<sup>[186]</sup>使用氨基化 PEG (PEG-NH<sub>2</sub>) 处理 BNNT，这是第一个用于 BNNT 功能化的有机试剂，得到的 BNNT 修饰产物稳定分散在水溶液中。提高处理温度和时间后，Lin 等<sup>[99]</sup>发现 PEG-NH<sub>2</sub> 或者十八胺与 h-BN 之间发生了 Lewis 酸碱作用，h-BN 的表面对于进一步的剥离与修饰非常重要。最终获得在四氢呋喃 (THF) 中分散良好且清晰透明的 BNNS 胶体溶液，浓度为 0.5-1 mg/mL。

此外，-OR 和-R 可以修饰到 BN 的表面。在超声辅助作用下，高结晶度的 BNNT 的壁发生剥落，在多种纯溶剂中形成 BN 纳米带<sup>[187]</sup>。FT-IR 结果表明在产品中存在 B-O、B-O-C、O-B-O 振动模式，这些化合物再通过-OR 基团终端，得到的 BN 修饰产物可以很好地分散于乙醇溶剂中。烷基可以通过形成 B-C-N 桥键或者直接在 B/N 位点上来连接 BN。为了制备一个烷基修饰的 BNNS，Sainsbury 等<sup>[188]</sup>首先将二溴卡宾插入到 B-N 键，然后丁基取代 Br 原子来获得烷基化 BNNS。

Xu 等<sup>[29]</sup>使用丙酮、硝酸 (HNO<sub>3</sub>)、硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 与硅烷偶联剂处理 h-BN，得到酸化的 BNNS。BN-OH 与 BN-NH<sub>2</sub> 可以作为引发剂设计更多复杂的 BN 衍生物。Kim 等

[189-191]使用 NaOH 处理 h-BN 使其带上羟基, 随后使用硅烷偶联剂 (KH-560、3-氯丙基三甲氧基硅烷、KH-550) 修饰。Guo 等<sup>[192-194]</sup>使用 NaOH 处理 h-BN, 生成 BN-OH, 随后接枝上超支化芳香族聚酰胺, 生成超支化聚酰胺修饰 h-BN。

### 1.2.3.2 非共价修饰改性

非共价修饰基于在 h-BN 的表面物理吸附上聚合物, 它是一种简便的修饰方法, 没有引入任何缺陷, 产物的结晶性保持完整, 有利于导热性能的改善。由于 PDA 具有出色的黏附能力, 研究者们常用 PDA 来修饰 h-BN (h-BN@PDA)。引入 PDA 可以增加 h-BN 在 PVA 基体中的分散性, 增加 h-BN 与 PVA 间的相容性。Shen 等<sup>[47]</sup>制备 h-BN@PDA/PVA 复合材料, 当 h-BN 的含量为 10 vol% 时, h-BN@PDA/PVA 复合材料的热导率约为 5.4 W/(m·K), 相比于未修饰的 h-BN/PVA 复合材料, 热导率提升了大约两倍。Wu 等<sup>[195]</sup>使用 PDA 修饰 h-BN, 用于改善双酚 E 氰酸树脂 (BECy) 的导热性能。此外, 氯磺酸也可以物理吸附到 h-BN 表面<sup>[196]</sup>, 得到的氯磺酸修饰的 h-BN 在多种有机溶剂中分散性良好。

## 1.3 氮化硼/聚合物复合材料的制备

BN/聚合物复合材料的制备方法可以决定复合材料的结构, 进而影响产品的性质和使用性能。因此, 选择合适的制备方法对于获得满足要求的 BN/聚合物复合材料至关重要。BN/聚合物复合材料的制备方法主要包括: 溶液混合、熔融混合、原位聚合和球磨法。其中, 球磨法是一种基于机械化学的方法, 通过球磨法可以改善填料与基体的界面和填料在基体中的分散, 是一种新颖的用于制备 BN/聚合物复合材料的方法。

### 1.3.1 溶液混合

溶液混合是制备 BN/聚合物复合材料的传统方法。通过溶液混合法可以精确调控填料在聚合物基体中的含量, 而溶剂的选择对于形成稳定的 BN 悬浮液和均匀分散的 BN/聚合物混合物非常关键。溶液混合法的关键技术是达到填料与聚合物的均匀混合, 为了实现这个目标, 通常使用高能超声辅助混合<sup>[113]</sup>。此外, 通过在填料的表面进行修饰改性可以进一步改善填料与聚合物的混合效果。通常使用的修饰 BN 的方法有: 热处理<sup>[182]</sup>、酸处理<sup>[29]</sup>、功能化 BN<sup>[47,193,195]</sup>等。通过溶液混合法制备的 BN/聚合物复合材料有: h-BN/PMMA<sup>[113,197]</sup>、h-BN/PVA<sup>[11,47,198,199]</sup>、h-BN/聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)<sup>[196]</sup>、h-BN/EP<sup>[190,193,194,200]</sup>、h-BN/聚氨酯丙烯酸酯 (PUA)<sup>[191]</sup>、h-BN/硅橡胶 (SiR)<sup>[201]</sup>。例如: Song 等<sup>[11]</sup>通过搅拌 BNNS 的 IPA 分散液与 PVA 水溶液的混合物得到 BNNS/PVA 混合分散液。随后使用高温搅拌辅助溶剂蒸发移除分散液中的溶剂, 接着在刻蚀的玻璃片上浇铸, 制备得到 BNNS/PVA 薄膜。当 BNNS 的含量为 50 vol% 时, 该薄膜的热导率大约为 30 W/(m·K) (图 1-7)。然而, 溶液混合法对聚合物是有限制的, 需要聚合物可以

溶解在相应的溶剂中，同时还要满足 BN 在能混溶的溶剂中分散良好，这都限制了溶液混合法的适用范围。

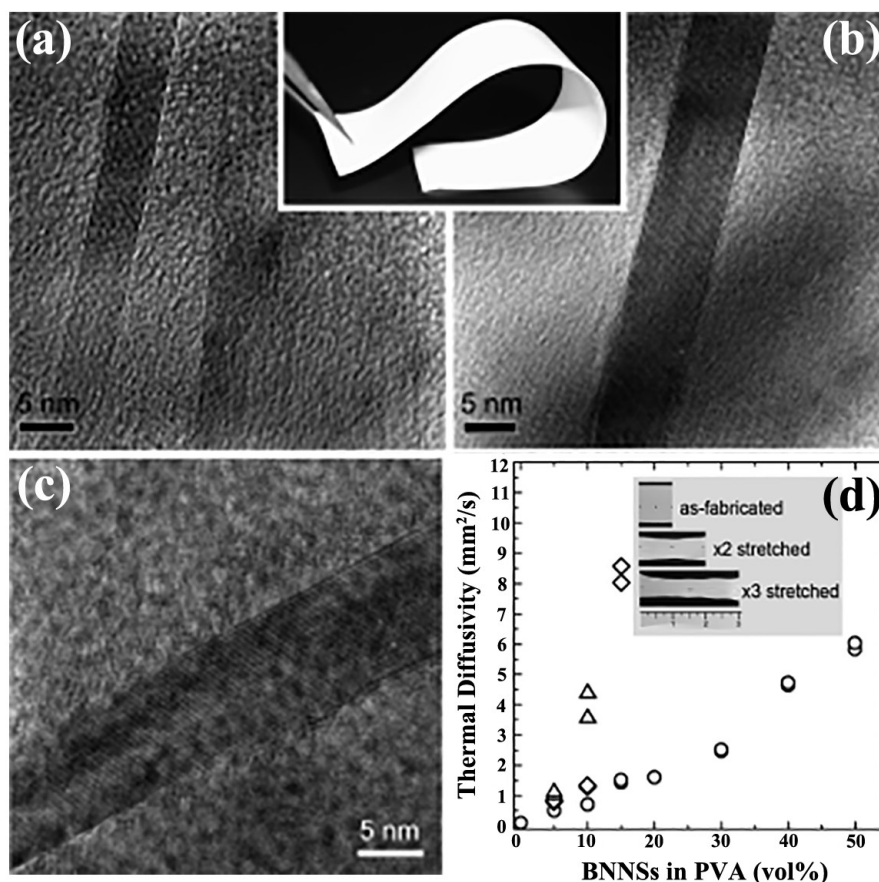


图 1-7 (a、b) BNNS/PVA 复合膜的断面 TEM 图片；(c) BNNS 的高倍 TEM 图片；(d) BNNS/PVA 复合膜的热扩散系数与 BNNS 含量的关系<sup>[11]</sup>

Figure 1-7 (a, b) Cross-sectional TEM images of BNNS/PVA composite film. (c) TEM image of BNNS. (d) Thermal diffusivity variations of BNNS/PVA composite films with BNNS contents<sup>[11]</sup>

### 1.3.2 熔融混合

熔融混合不需要使用溶剂，是将填料与聚合物在高温下熔融实现混合的方法，适用于工业化生产。该方法经常被用于在高温和高剪切力的条件下实现填料在热塑性聚合物基体中的分散。例如：Wu 等<sup>[195]</sup>先在 130 °C 高温下预热 h-BN 及修饰 h-BN 填料，然后加入 BECy 与其熔融混合均匀，接着在 180 °C 和 250 °C 下实现固化，制备 h-BN/BECy 复合材料。Xie 等<sup>[202]</sup>使用熔融加工的方法制备 h-BN/聚（对苯二甲酸）复合材料。但是，剥离的 h-BN 在干燥过程中易堆砌。为了解决这个问题，Guo 等<sup>[192]</sup>使用双辊轧机发展一种浆料混合的方法制备 BNNS/苯乙烯-丁二烯橡胶（SBR）复合材料。BNNS 的泥浆是通过溶剂交换的方法获得，并且 BNNS 的表面使用硅烷偶联剂修饰，增强 BNNS 与 SBR 基体间的界面粘结。当修饰的 BNNS 的含量为 10.5 vol% 时，得到的复合材料的热导率

相比于纯 SBR 的热导率增加了 253%。但是, 熔融混合法对填料的分散效果没有溶液混合法高效, 同时, 由于高的填料含量会带来高的复合物黏度, 熔融混合法也不适用于高填料含量的聚合物基复合材料。

### 1.3.3 原位聚合

原位聚合法是将反应性单体分散到填料片层间, 这些单体在一定条件下原位发生聚合反应, 得到 h-BN/聚合物复合材料<sup>[203-206]</sup>。通过原位聚合法可以实现 h-BN 与聚合物基体间的共价键连接, 减少了 h-BN 与聚合物基体间的界面声子散射。原位聚合法已经被用于制备 h-BN/聚合物复合材料。例如: Huang 等<sup>[203]</sup>在可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT) 试剂修饰的 BNNS 表面引发苯单体聚合, 当苯/BNNS 的含量比为 5: 1 时, 得到的 BNNS/PS 复合材料的热导率相比于纯 PS 增加 1375%, 复合材料的介电性质不依赖于频率, 介电损耗维持在一个非常低的水平, 并且复合材料可以经历多步熔融加工来形成不同的形状。BNNS/PMMA 复合材料的制备是将 BNNS 与甲基丙烯酸甲酯混合后, 通过本体聚合<sup>[204]</sup>和原子转移自由基聚合<sup>[205]</sup>获得。例如: Lee 等<sup>[206]</sup>通过氧化 BNNS 得到氧化的 BNNS (oxi-BNNS), 随后加入己内酯, 在 oxi-BNNS 上原位聚合形成聚己内酯 (PCL)(图 1-8)。当 BNNS 的填充量为 20 wt% 时, 复合材料的热导率约为 1.96 W/(m·K)。

### 1.3.4 球磨

传统上, 球磨是一种研磨技术。磨球有多种材质, 主要包括: 不锈钢、陶瓷、玛瑙等。一般地, 在球磨罐中的粉末粒子行为被区分为三种类型: 力学球磨、力学合金和机械化学合成。在一个密闭的容器内, 大小尺寸不一的刚性球之间发生碰撞, 在球磨过程中产生了一种高压。与此同时, 在磨球的剪切力和压缩力作用下, 粉末或者溶液混合物分散良好。高能球磨技术有许多优势, 比如: 低成本、多功能性、可量产, 是一种工业化的技术。将球磨技术应用于层状材料上, 可以剥离和裂解材料<sup>[106]</sup>。因此, 球磨是一种很好地减薄 h-BN 的方法。最近, Lee 等<sup>[181]</sup>使用稀的 NaOH 溶液球磨 h-BN, 得到高质量、高产量、高效率的 BNNS-OH。这些 BNNS-OH 的结构完整, 缺陷较少, 片尺寸大约为 1.5  $\mu\text{m}$ , 产量大约是 18%。这些 BNNS-OH 被用作 PE 的填料, 制备得到的 BNNS/PE 复合材料的氧气透过率降低了 46% 而水蒸气透过率减少了 34%(图 1-9)。球磨参数比如: 球料比例、球磨转速、磨球尺寸和球磨试剂对 h-BN 的剥离效率和产量的影响在苯甲酸苄酯中被系统研究<sup>[107]</sup>。结果表明: 磨球的尺寸为 0.1-0.2 mm 可以有效地将 h-BN 剥离成 BNNS, 得到的 BNNS 的产率为 13.8%, BNNS 的尺寸为 0.5-1.5  $\mu\text{m}$ , 厚度为几纳米, 结晶度较高且产品纯度也较高。

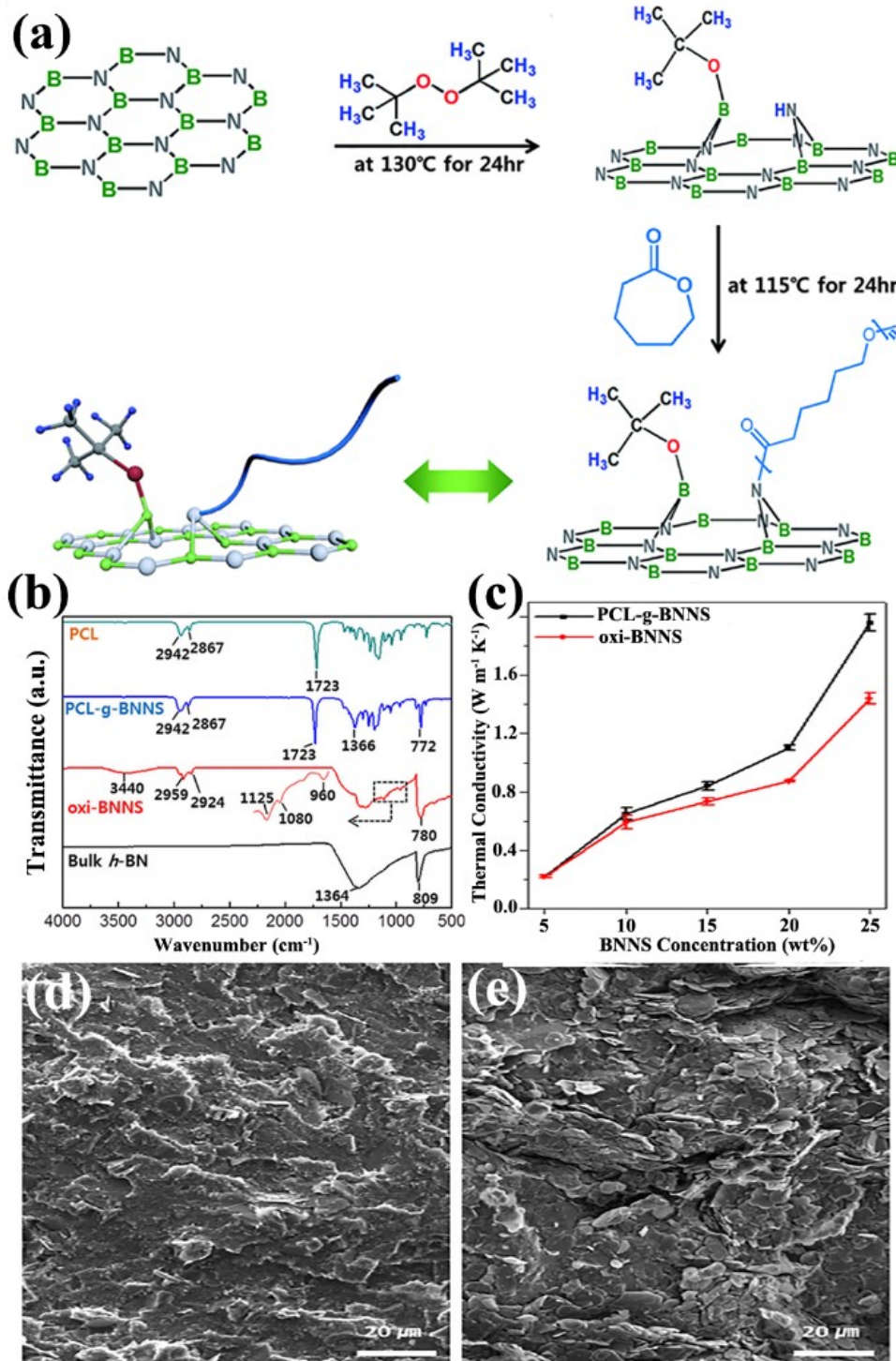


图 1-8 (a) PCL-g-BNNS 的制备过程示意图；(b) PCL、PCL-g-BNNS、oxi-BNNS、h-BN 的 FT-IR 图谱；(c) oxi-BNNS/PCL 和 PCL-g-BNNS/PCL 复合材料的热导率与 BNNS 含量的关系；PCL-g-BNNS/PCL (d) 和 oxi-BNNS/PCL (e) 复合材料的断面 SEM 图片<sup>[206]</sup>

Figure 1-8 (a) Preparation of PCL-g-BNNS. (b) FT-IR spectrums of PCL, PCL-g-BNNS, oxi-BNNS, and h-BN. (c) Thermal conductivity variations of oxi-BNNS/PCL and PCL-g-BNNS/PCL composites with BNNS contents. Cross-sectional SEM images of PCL-g-BNNS/PCL (d) and oxi-BNNS/PCL (e) composites<sup>[206]</sup>

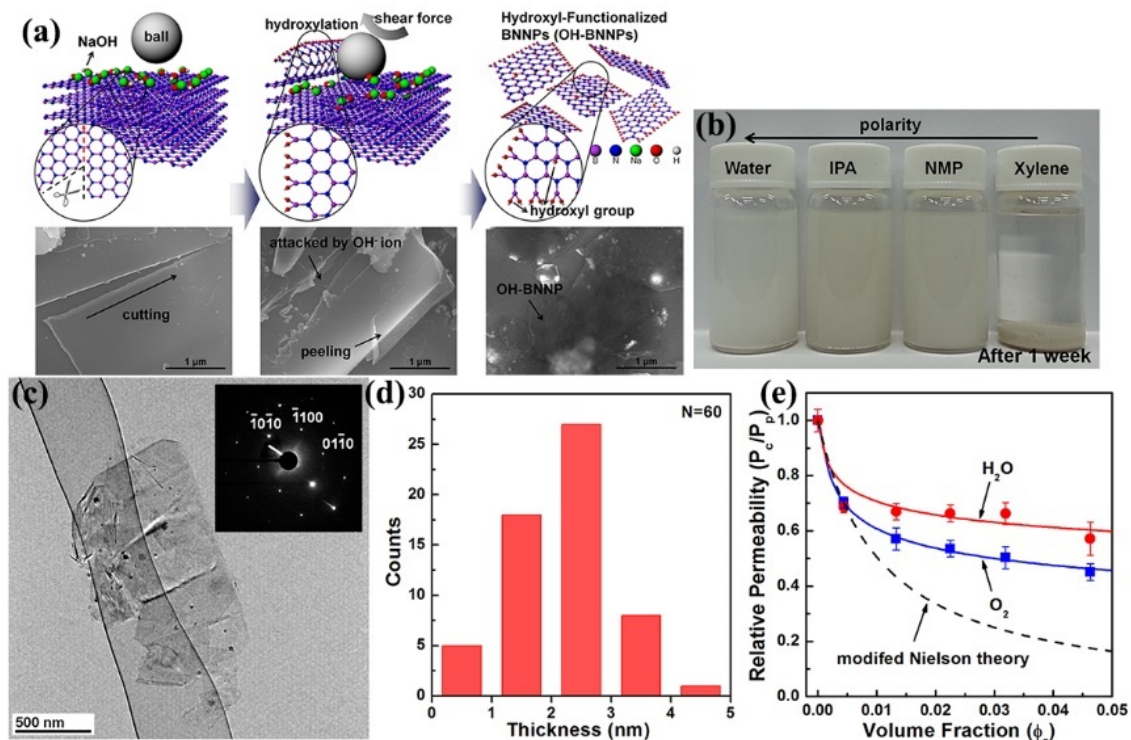


图 1-9 (a) h-BN 的剥离过程示意图以及相应的 SEM 图；(b) BNNS-OH 在多种溶剂中的悬浮液；(c) BNNS-OH 的 TEM 图片和相应的 SAED 图；(d) 60 片 BNNS-OH 的平均厚度；(e) BNNS/PE 复合材料与纯 PE 膜的相对氧气和水蒸气透过率，以及理论计算的值<sup>[181]</sup>

Figure 1-9 (a) Exfoliation mechanism and SEM images of h-BN. (b) BNNS-OH suspensions in several solvents. (c) TEM and SAED images of BNNS-OH. (d) Thickness for sixty BNNS-OH sheets. (e) The permeabilities of oxygen and water vapor of composites and the calculated values<sup>[181]</sup>

#### 1.4 构建氮化硼导热网络

填充型聚合物基复合材料的热导率受填料与聚合物本身的热导率、填料填充含量、填料在聚合物基体中的分散与排布综合影响。当填料含量较少时，填料相互间不接触，独立存在于聚合物基体中，形成了类似“海-岛”状结构。填料为分散相，聚合物基体为连续相，由于填料间没有形成导热链，复合材料的热导率变化较小。当填料的含量进一步增加，达到某一个临界值时，填料间相互接触，开始形成导热链，复合材料的热导率会在形成导热链后开始明显增加。再加入填料，填料在三维方向的导热网络逐渐完善，热导率会迅速增加。因此，在聚合物基体中构建有序的和内部连接的导热网络对于热传导非常关键。导热网络的构建方式主要有：取向、三维网络、界面影响、复合影响等。其中取向主要是增加复合材料在特定方向的热导率，对于在特定方向需要高导热性能的材料非常适用；三维网络可以减少填料的填充量并实现较好的导热性能；界面影响可以减少填料与聚合物基体间的界面声子散射，减小界面热阻，从而增加热导率；复合影响可以使填料更加致密化，相比于单一填料填充可以使复合材料获得更好的导热性能。

### 1.4.1 取向

h-BN 的形状和热导率是各向异性的。它是一种平面片状粒子，径厚比大，同时热导率在面内方向是  $600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，而面外方向是  $30 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[43]</sup>。因此，充分利用 h-BN 面内方向高的热导率，使 h-BN 在聚合物基体中呈现取向排列，可以实现 h-BN/聚合物复合材料在特定方向的高导热性能。这对于 h-BN/聚合物复合材料应用于散热片、热界面材料等在特定方向需要高热导率的领域非常重要。已经报道的取向方法主要包括在加工过程中引起的取向以及通过施加外力引起的取向。

#### 1.4.1.1 加工过程中的取向

在加工过程中，由加工方法产生的剪切力，比如：流延法、双辊混合、注射成型等可以使 h-BN 优先在面内方向发生取向。例如：Shen 等<sup>[47]</sup>采用流延法制备取向 h-BN/PVA 复合膜，复合膜的热导率相比于 h-BN 没有发生取向的复合膜的热导率增加了一倍。流延法也被用于实现改性的 h-BN 在聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 和 PVA 基体中的取向<sup>[207,208]</sup>。双辊混合可以对填料产生强烈的剪切力，进而使其在聚合物基体中发生取向。Kuang 等<sup>[201]</sup>使用双辊混炼的方法制备 BNNS/SiR 复合材料与 BNNS/天然橡胶 (NR) 复合材料 (图 1-10)。当 BNNS 的填充量为 23 vol% 时，最大热导率约为  $4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。Takahashi 等<sup>[209]</sup>使用注射成型制备具有高取向度的 h-BN/PP 复合材料。

#### 1.4.1.2 外部场引起的取向

通过施加一个合适的外部场 (磁场、电场、重力场等)，可以实现 h-BN 在复合材料中的取向。在 2012 年，Studart 等<sup>[210]</sup>首次使用外部磁场来调控 h-BN 在聚合物基体中的取向。由于 h-BN 本身抗磁性，在 h-BN 的表面包覆上超顺磁性的纳米粒子后，得到的磁性粒子修饰 h-BN 在低黏度的悬浮液体中的取向方向可以通过施加合适的磁场强度来实现。例如：Cho 等<sup>[211]</sup>使用 CVD 法在 h-BN 表面修饰氧化铁，接着与聚硅氧烷的前聚物均匀混合，涂覆到玻璃基板上，在混合物发生交联前，对混合物施加磁场，h-BN 沿着磁场方向发生取向，得到取向的 h-BN/聚硅氧烷复合膜 (图 1-11)。Lin 等<sup>[43]</sup>将 h-BN 与铁磁流体采用溶液搅拌的方式在 h-BN 的表面修饰上氧化铁，随后加入 EP 基体中，在 EP 固化的过程中施加磁场，制备得到取向的 h-BN/EP 复合材料。当填料含量为 20 wt% 时，相比于未取向的复合材料，热导率改善了 104%。h-BN/EP 复合材料沿着取向方向的线性热膨胀系数约为  $28.7 \text{ ppm}/\text{K}$ 。他们还使用计算模型与实验结果对比，表明取向是致使材料高导热性能的主要原因。有限元分析结果表明制备的磁场取向 h-BN/聚合物复合材料在先进微电子封装中具有潜在应用。另外，磁性氧化铁包覆的 h-BN 被用于填充 EP<sup>[43,212,213]</sup>，复合材料显示出了优异的导热性能。对于 EP 体系，当 h-BN 的含量为 20 vol% 时，最高热导率可以达到  $4.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[212]</sup>。Luo 等<sup>[214]</sup>使用相似的方法制备氧化铁包覆 h-BN，填充到 SiR 基体中，制备得到 h-BN/SiR 复合材料。当填料含量为 9.14 vol% 时，填料经过修饰的复合材料的热导率相比于填料未经过修饰的复合材料的热导率高约

44.5%。使用计算模型与实验结果对比发现，h-BN 在基体中的取向是改善复合材料的热导率的主要原因。通过施加一个外加电场，h-BN 也可以发生取向。例如：Cho 等<sup>[215]</sup>使用纳米脉冲宽度的电场作用于 h-BN/聚硅氧烷复合材料，h-BN 沿着电场方向发生取向。

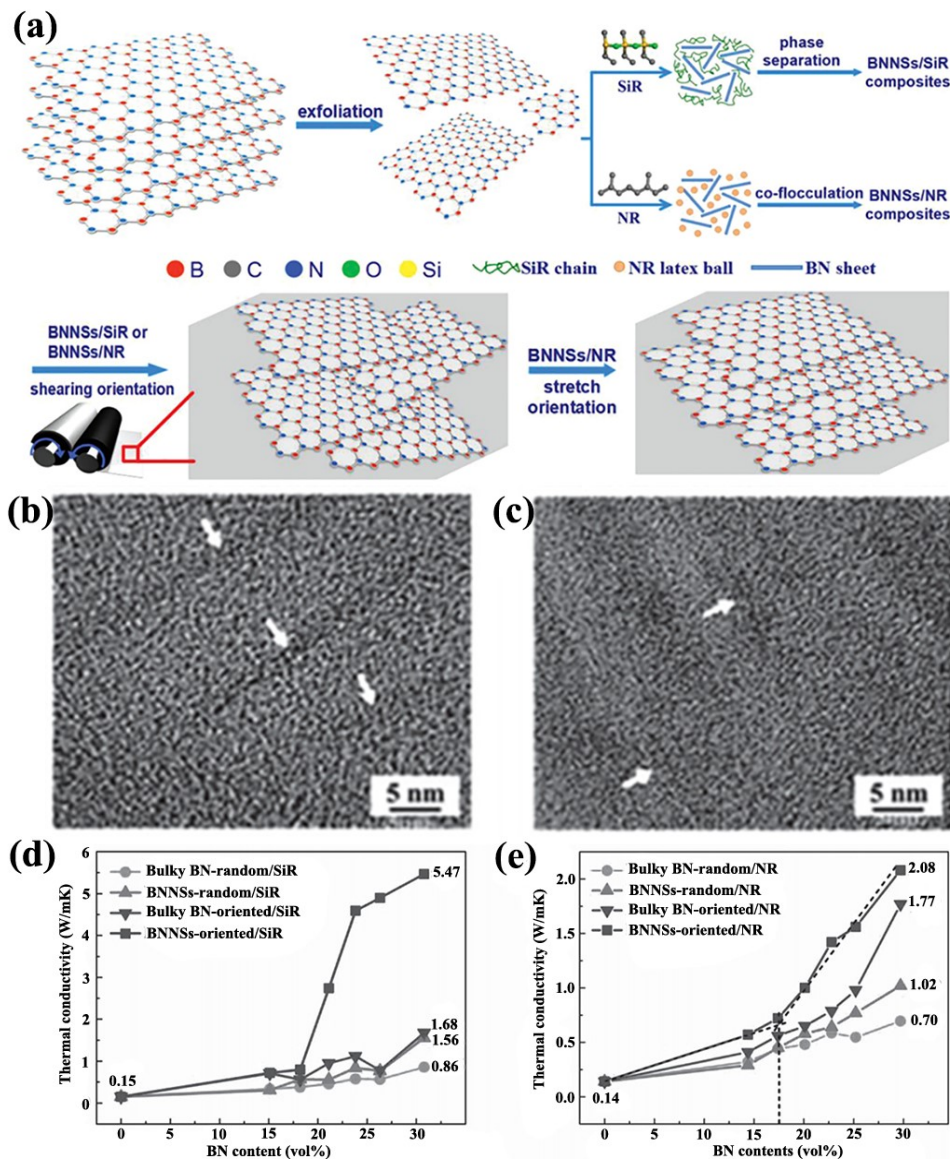


图 1-10 (a) BNNS/SiR 和 BNNS/NR 复合材料的制备过程示意图；当 BNNS 的含量为 4 vol% 时，BNNS/SiR (b) 和 BNNS/NR (c) 复合材料的 HRTEM 图；不同 BNNS 含量时，BNNS/SiR (d) 和 BNNS/NR (e) 复合材料的热导率<sup>[201]</sup>

Figure 1-10 (a) Preparation of BNNS/SiR and BNNS/NR composites. HRTEM images of BNNS/SiR (b) and BNNS/NR (c) composites with 4 vol% BNNS. Thermal conductivity variations of BNNS/SiR (d) and BNNS/NR (e) composites with BNNS contents<sup>[201]</sup>

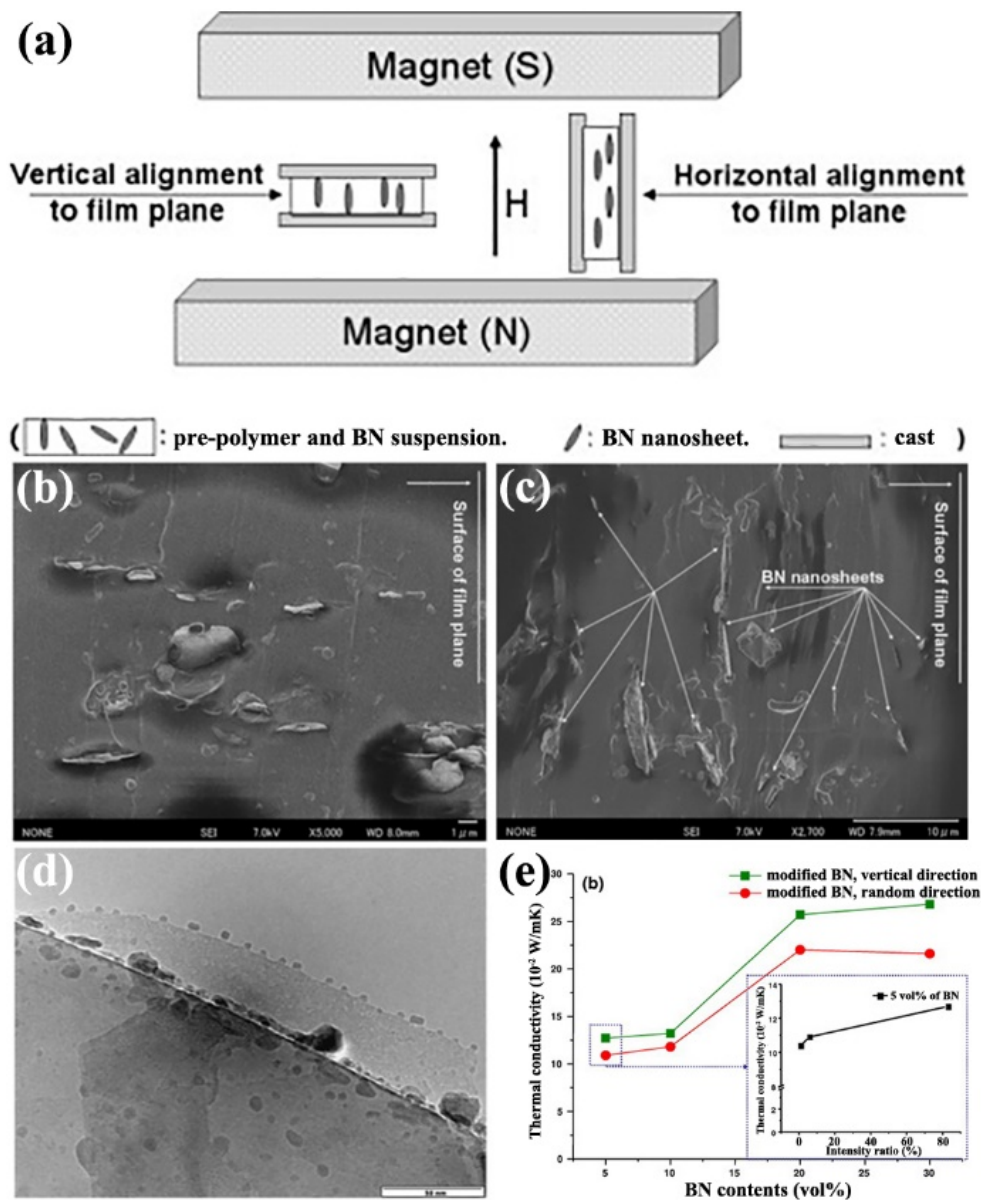


图 1-11 (a) 磁场取向示意图；当 h-BN 的含量为 5 vol% 时，h-BN/聚硅氧烷复合材料在垂直 (b) 与水平 (c) 方向的断面 SEM 图；(d) 氧化铁纳米粒子修饰 h-BN 的 TEM 图片；(e) h-BN/聚硅氧烷复合膜的热导率与 h-BN 含量的关系<sup>[211]</sup>

Figure 1-11 (a) Illustration of experimental setups. Fracture SEM images of polysiloxane composite with vertical (b) and horizontal (c) alignment. (d) TEM image of modified BNNS. (e) Thermal conductivity variations of BNNS/polysiloxane composites with BNNS contents<sup>[211]</sup>

使用重力场来实现二维片层的取向的报道较多。由于真空抽滤的方法成本低、操作简便、填料取向程度高，而被广泛用于制备高导热的填充型聚合物基复合材料。Fu 等<sup>[216]</sup>使用真空抽滤的方法制备紧密排列的、高度取向的 BNNS 纸，热导率达到 51.1 W/(m·K)。传统的制备填充型聚合物复合材料时使用的填料含量约为 40 wt%，通过真空抽滤的方

法可以实现高填料含量的填充。例如：Wu 等<sup>[217]</sup>抽滤 BNNS-NH<sub>2</sub> 与纤维素纳米纤维（CNF）的混合溶液，得到 CNF/BNNS 膜，BNNS 在这个结构中呈现高度取向排列，当填料含量为 70 wt% 时，面内热导率约为 30.25 W/(m·K)（图 1-12）。Zeng 等<sup>[198]</sup>将改性的 BNNS 水溶液与 PVA 水溶液混合，制备得到的混合分散液经过真空抽滤，得到 BNNS/PVA 复合膜，该膜的结构类似于“砖头-水泥”，长链 PVA 分子类似“水泥”，通过氢键作用连接改性的 BNNS 片层，由于 BNNS 在复合膜中呈现高度取向排列，当 BNNS 的含量为 94 wt% 时，复合膜的热导率约为 6.9 W/(m·K)，拉伸强度为 125.2 MPa，韧性为 2.37 MJ/m<sup>3</sup>。由于复合材料的高热导率，BNNS/PVA 复合膜被用于 LED 的散热，稳态温度约为 34.6 °C，相比于使用普通纸时产生的稳态温度（144 °C）明显降低。这主要是由于 BNNS/聚合物复合材料具有出色的面内热导率。

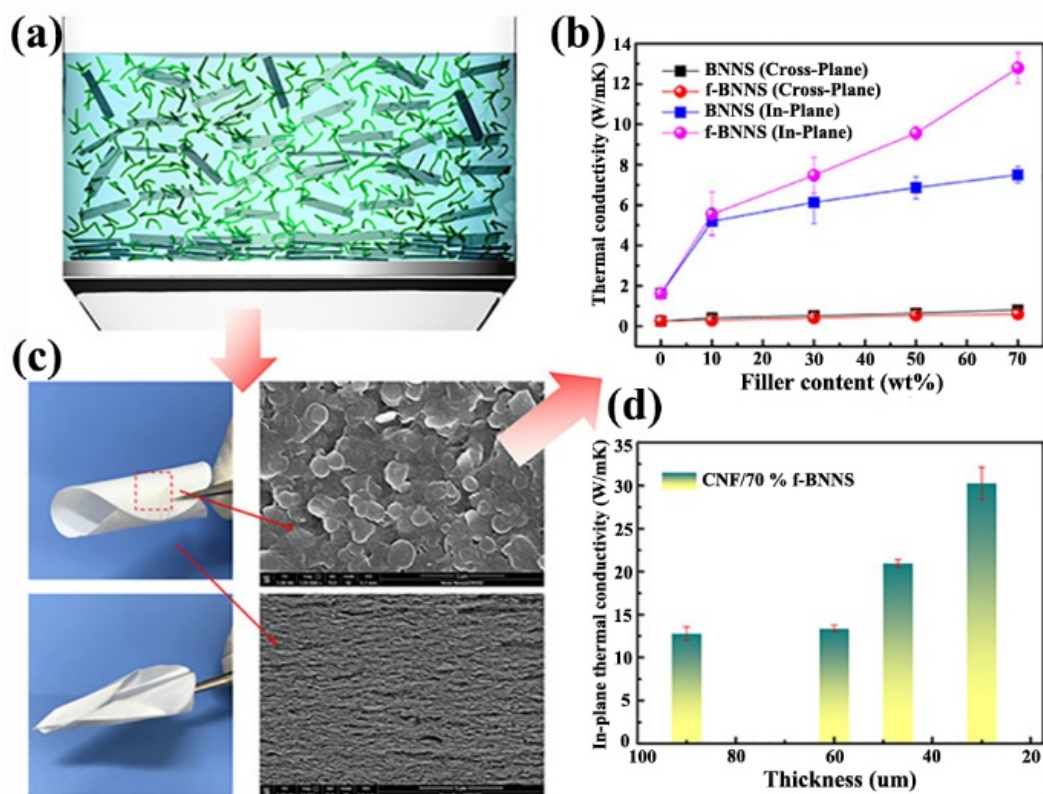


图 1-12 (a) 真空抽滤过程示意图；(b) CNF/BNNS 复合膜的热导率与 BNNS 含量的关系；(c) 当 BNNS 的含量为 70 wt% 时，CNF/BNNS 和 CNF/f-BNNS 复合膜的光学图片与相应的 SEM 图片；(d)

当 BNNS 的含量为 70 wt% 时，CNF/f-BNNS 复合膜的面内热导率与 BNNS 厚度的关系<sup>[217]</sup>

Figure 1-12 (a) Demonstration of the vacuum-assisted filtration process. (b) Thermal conductivity variations of CNF composite films with BNNS contents. (c) Photographs and SEM images of CNF/70 wt% f-BNNS and CNF/70 wt% BNNS composites. (d) Thermal conductivity variations of CNF/70 wt% f-BNNS films with BNNS thickness<sup>[217]</sup>

## 1.4.2 三维网络

取向可以实现各向异性填充型聚合物基复合材料的制备,而在许多应用场合,各向同性的填充型聚合物基复合材料也是非常重要的。形成高质量、低热阻的三维网络对于导热复合材料非常重要。如图 1-13 所示,在 CNF 骨架上形成的三维 BNNS(3D-C-BNNS)气凝胶是通过溶胶-凝胶和冷冻-干燥的方法制备得到<sup>[5]</sup>,接着注入 EP,得到 BNNS/EP 复合材料。BNNS 在复合材料中的含量可以通过调控三维网络中 BNNS 的含量来实现。

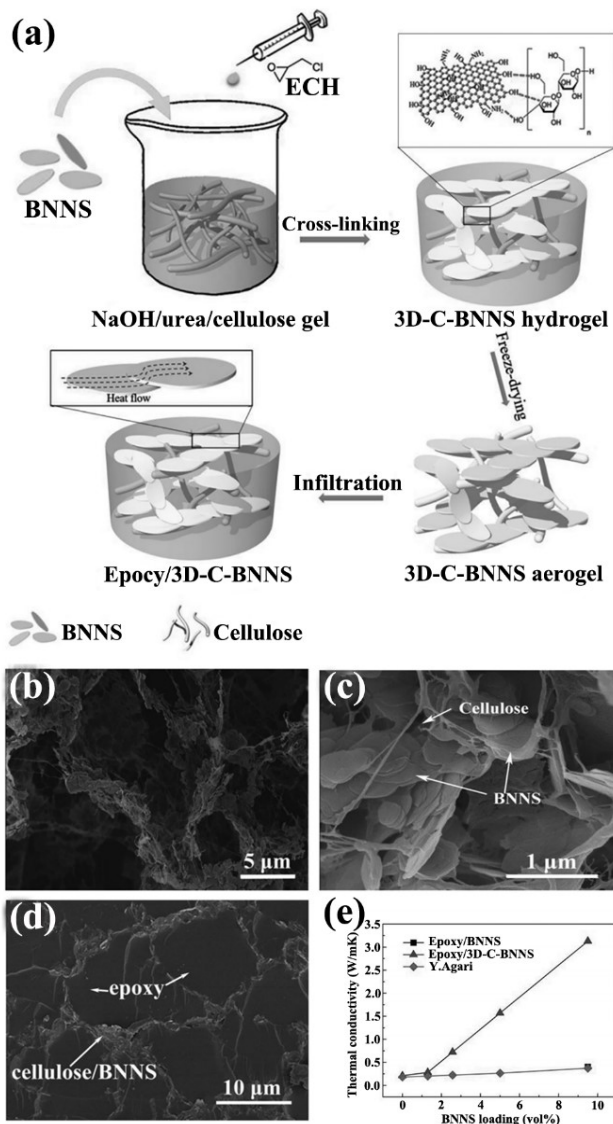


图 1-13 (a) EP/3D-C-BNNS 复合材料的制备过程示意图;当 BNNS 的含量为 5 vol% (b) 和 9.6 vol% (c) 时, 3D-C-BNNS 气凝胶的 SEM 图; (d) 当 BNNS 的含量为 9.6 vol% 时, EP/3D-C-BNNS 复合材料的断面 SEM 图; (e) EP/BNNS 与 EP/3D-C-BNNS 复合材料的热导率与 BNNS 含量的关系<sup>[5]</sup>

Figure 1-13 (a) Preparation of EP/3D-C-BNNS composites. SEM images of 3D-C-BNNS aerogel with 5 vol% (b) and 9.6 vol% (c) BNNS. (d) Cross-sectional SEM image of EP/3D-C-BNNS composites with 9.6 vol% BNNS. (e) Thermal conductivity variations of EP/BNNS and EP/3D-C-BNNS composites with

BNNS contents<sup>[5]</sup>

Zeng 等<sup>[46]</sup>使用冰模板法构建三维 BNNS 网络, 随后注入 EP, 制备 BNNS/EP 复合材料 (图 1-14)。具体步骤是: 改性的 BNNS 水溶性浆料与 PVA 水溶液混合, 通过控制冰晶生长方向, 实现 BNNS 各向异性冷冻。经过冷冻干燥后的 BNNS/PVA 复合材料在管式炉中退火除去有机物, 得到三维结构的 BNNS, 随后在 EP 中浸泡, 得到 BNNS/EP 复合材料。随后, Yang 等<sup>[218]</sup>使用冰模板法制备 GO/h-BN 复合多孔支架, 接着注入 PEG。当填料含量为 19.2 wt% 时, 复合材料的热导率约为 1.84 W/(m·K)。

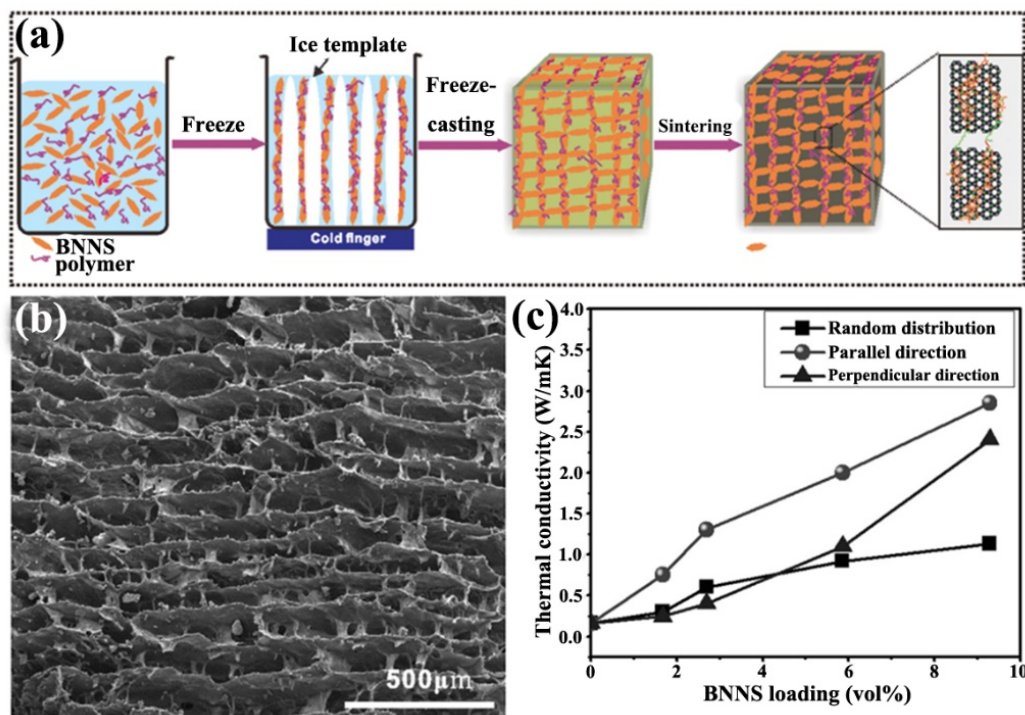


图 1-14 (a) 3D-BNNS/EP 复合材料的制备过程示意图; (b) 密度为 195.2 mg/cm<sup>3</sup> 的 3D-BNNS 气凝胶的 SEM 图片; (c) 复合材料的热导率与 BNNS 含量的关系<sup>[46]</sup>

Figure 1-14 (a) Preparation of 3D-BNNS/EP composites. (b) SEM image of 3D-BNNS aerogel with density of 195.2 mg/cm<sup>3</sup>. (c) Thermal conductivity variations of the composites with BNNS contents<sup>[46]</sup>

### 1.4.3 界面影响

填料与聚合物基体间的界面热阻对复合材料的综合热导率有显著影响。为了减小声子在填料与基体间发生界面散射, 从而减小界面热阻, 通常需要对填料进行修饰, 改善填料表面的惰性, 增加填料与聚合物基体的相容性, 有利于填料的分散与热量的传输。BN 的修饰方法在 1.2.3 节中已经有描述, 在这里, 我们重点描述修饰的 h-BN 对聚合物基复合材料的性能的影响。

#### 1.4.3.1 共价修饰

Tang 等<sup>[219]</sup>使用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 的混合酸溶液处理 BNNS, 随后加入到 EP 中。结

果显示当填料含量为 5.05 wt% 时, 导热通路开始建立, 而未处理的 BNNS 填充的 EP 复合材料当填料含量为 6.1 wt% 时开始构建导热通路。Huang 等<sup>[182]</sup>在高温条件下生产 BNNS-OH, 接着加入到聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)水凝胶中, 形成 BNNS/PNIPAM 复合材料, 当填料含量为 0.07 wt% 时, 复合材料的热导率改善了 41%。Xu 等<sup>[29]</sup>分别使用丙酮、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和硅烷偶联剂处理 h-BN, 然后作为导热填料填充 EP, 结果显示使用硅烷偶联剂 Z-6040 (2.4%) 处理 h-BN 的表面对于导热性能的改善效果最好。当 h-BN 的含量为 57 vol% 时, 复合材料的热导率约为 10.3 W/(m·K)。引入的羟基使 h-BN 与聚合物基体之间的声子的传播路径被打开, 从而获得更好的热导率。

使用更加复杂的物质修饰 h-BN 可以更好地增加 h-BN 与聚合物基体的界面粘结, h-BN 在聚合物基体中可以更好地分散, 得到的复合材料显示更加优异的导热性能。例如: 将超支化聚酰胺共价键接到 BNNS 的表面, 然后再填充到 EP 中, 得到的复合材料在填料含量为 50 vol% 时的热导率可以达到 9.81 W/(m·K)<sup>[193,194]</sup>。Zhi 等<sup>[220]</sup>报道了一种无溶剂的方法制备环氧复合材料。h-BN 的表面使用 KH550 处理, 随后与固态的 EP 混合, 可以制备任意填料含量的复合材料, 填料含量为 70 wt% 时, 复合材料的热导率为 5.24 W/(m·K)。

#### 1.4.3.2 非共价修饰

在 h-BN 的表面使用的非共价修饰试剂一般是用 PDA, PDA 结构中的苯环可以与 h-BN 的晶面结构形成  $\pi$ - $\pi$  作用, 而 PDA 结构中的羟基、烷基等与聚合物基体相容性良好。因此, PDA 可以作为 h-BN 与聚合物基体的过渡层, 增加 h-BN 与聚合物基体间的作用。同时 PDA 具有很强的黏附能力, 使其在 h-BN 的表面黏附良好。Xu 等<sup>[47]</sup>在 h-BN 的表面包覆上 PDA, 包覆层的厚度大约是 4 nm (图 1-15)。将 h-BN@PDA 与原始 h-BN 分别用作 PVA 基体的填料, 在相同填料含量下, h-BN@PDA/PVA 复合材料的热导率是 h-BN/PVA 复合材料热导率的两倍。Kessler 等<sup>[195]</sup>使用类似的方法制备 h-BN@PDA/BECy 复合材料, 当填料的含量为 15 vol% 时, 复合材料的热导率约为 0.5 W/(m·K)。

#### 1.4.4 复合作用

##### 1.4.4.1 形貌与尺寸影响

有报道研究了人工设计的十一种填料形状对复合材料的热导率的影响<sup>[221]</sup>。结果表明最佳的填料应该本身具有较长路径用于热量的传输且有连续的大的传输面积, 根据这个结论, 双 Y 型填料相对于其它填料是更优的导热填料, 而球形填料是最差的。填料本身的形状和尺寸对导热性能有影响, 大尺寸的 h-BN 相比于小尺寸的 h-BN 具有更长的热量传输距离。这使得大尺寸的 h-BN 更有利于作为聚合物基体的导热填料, 而小尺寸的 h-BN 会桥联大尺寸的 h-BN, 使其有更多的接触<sup>[222,223]</sup>。例如: 使用复合的 h-BN 填料 ( $M_{0.3\mu\text{m}}: M_{6\mu\text{m}}: M_{20\mu\text{m}}=1: 1: 2$ ) 填充 SiR 基体, 当总的填料含量为 40 vol% 时,

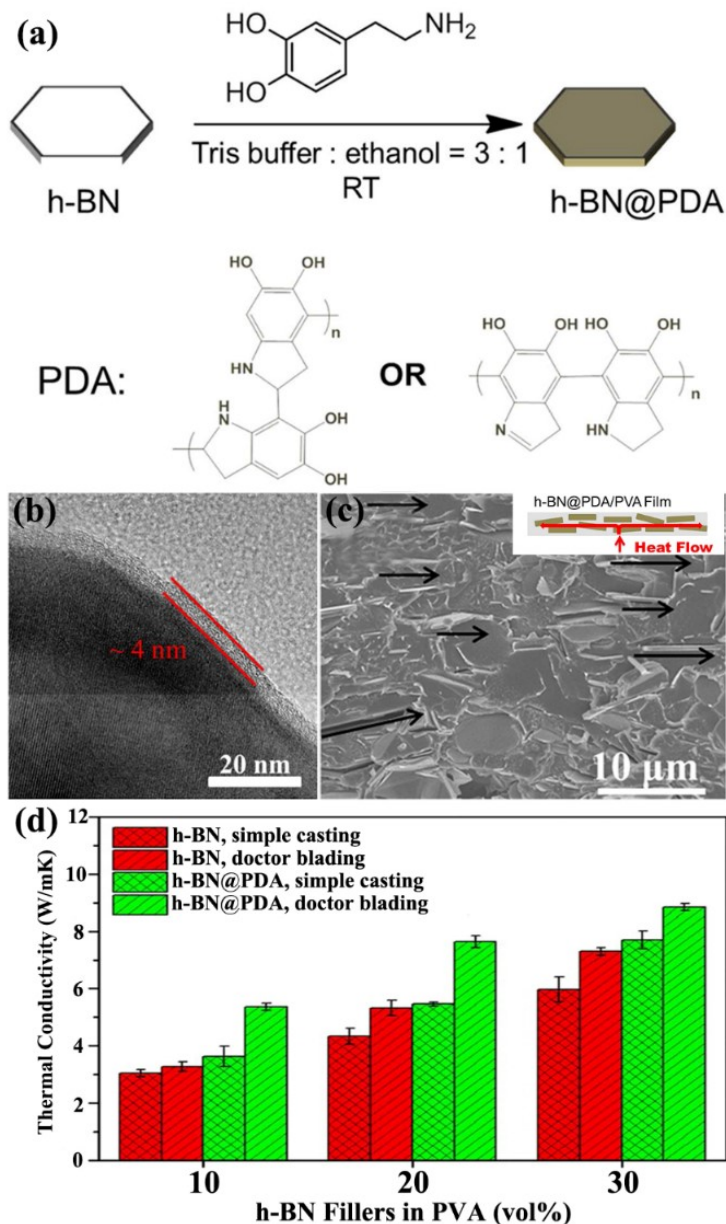


图 1-15 (a) h-BN@PDA 的制备过程示意图；(b) h-BN@PDA 的 TEM 图片；(c) h-BN@PDA/PVA 复合膜的断面 SEM 图片；(d) h-BN@PDA/PVA 复合膜的热导率与 h-BN 含量的关系<sup>[47]</sup>

Figure 1-15 (a) Preparation of h-BN@PDA. (b) TEM image of h-BN@PDA. (c) Cross sectional SEM image of h-BN@PDA/PVA composite film. (d) Thermal conductivity variations of h-BN@PDA/PVA composite films with h-BN loadings<sup>[47]</sup>

复合材料的热导率约为 1.482 W/(m·K)，而当填充 50 vol% 的单一尺寸的 BN<sub>6 μm</sub> 时，复合材料的热导率约为 1 W/(m·K)<sup>[224]</sup>。填料填充量增加，而综合热导率减小，这主要是因为使用大尺寸与小尺寸复合填料更有利于改善复合材料的热导率。微米尺寸与纳米尺寸 h-BN 可复合使用填充 PI 基体制备高导热的 h-BN/PI 复合膜<sup>[223]</sup>。当 h-BN 的含量为 30 wt%（微米尺寸：纳米尺寸=7：3）时，复合材料的热导率约为 1.2 W/(m·K)。这比使用单一

的微米尺寸的 h-BN 填充形成的复合材料得到的热导率更高。这主要是因为微米尺寸与纳米尺寸的填料复合使用可以提高填料的堆积密度,更易形成导热网络。Kemaloglu 等<sup>[225]</sup>使用三种微米尺寸和两种纳米尺寸的且具有不同粒子尺寸和形状的 h-BN 填充 SiR 来制备 h-BN/SiR 复合材料。结果表明使用纳米尺寸的 h-BN 对热导率的改善效果没有微米尺寸的明显,径厚比为 20 的片状粒子是最佳导热填料。

#### 1.4.4.2 氮化硼/纳米粒子填充聚合物基复合材料

一般地,界面热阻被认为是影响复合材料导热性能的主要因素,这主要是由界面处弱的结合力所引起。通过对 BN 的表面进行修饰可以减小填料与聚合物基体的界面热阻,然而,填料与填料间的界面很少被研究。Jiang 等<sup>[226]</sup>使用  $\alpha$ -氧化铝 ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 桥联 h-BN 作为导热填料,将零维填料与二维填料结合使用可以构建更加密实的三维导热网络,使得在复合材料中产生更多的导热通路。当总的填料含量为 26.5 vol% 时,复合材料的热导率约为 0.808 W/(m·K)。最近,Permal 等<sup>[227]</sup>结合多边形  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 h-BN 用于改善环氧复合材料的热性能,当总填料含量为 30 wt% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $\text{BN}_{1\mu\text{m}}=5:5$ ) 时,复合材料的热导率达到 0.57 W/(m·K)。层状填料相比于球状或者尖锐角形状填料对于 EP 复合材料导热性能的改善效果更好<sup>[228]</sup>。然而,热导率仍然很低,这主要是因为缺少  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 BNNS 间的连接。因为 AgNPs 在 EP 固化的过程中可以烧结在一起,从而焊接 BNNS。AgNPs 沉积 BNNS 被用作 EP 的导热填料。当填料的含量为 25.1 vol% 时,复合材料的热导率约为 3.06 W/(m·K)<sup>[56]</sup>。引入 SiC 纳米线 (SiCNW) 到 PVA 基体中,制备 BNNS-AgNP/SiCNW-AgNP/PVA 复合纸<sup>[229]</sup>,可以获得较高的热导率,约为 21.7 W/(m·K) (图 1-16)。

#### 1.4.4.3 氮化硼/碳材料填充聚合物基复合材料

为了进一步增加填充型聚合物基复合材料的热导率。BN 联合碳材料 (石墨烯或 CNT) 作为混合填料填充聚合物以改善复合材料的导热性能,使用混合填料来改善复合材料的导热性能时会产生协同作用。如图 1-17 所示,联合偶联剂功能化的 h-BN (f-BN) 与甲基丙烯酸缩水甘油酯接枝石墨烯 (g-TrG) 作为填料加入 PI 基体,当 f-BN 的含量为 50 wt% 且 g-TrG 的含量为 1 wt% 时,复合材料的热导率为 2.11 W/(m·K),是相同 h-BN 含量下的 h-BN/PI 复合膜的热导率值的两倍<sup>[230]</sup>。这种复合填料在 PI 基体中的结构可以认为是在 h-BN 与 PI 基体的界面处的空隙填充了少量的石墨烯纳米层。反过来,当石墨烯的含量为 20 wt%,添加 1.5 wt% 的 h-BN 到 PS 与聚酰胺 (PA) 基体中,可以使复合材料的热导率分别增加 38% 和 34%<sup>[231]</sup>。这主要是因为少量的 h-BN 填充到石墨烯片层的间隙,形成 h-BN/石墨烯堆砌结构,对复合材料的热导率增加有正向协同影响。上述提到的都是二维片层填料间的复合使用,当一维填料与二维填料混合使用作为填料时,可以形成复合的三维网络结构填料。Xiao 等<sup>[232]</sup>添加少量的 CNT 到 PVDF/h-BN 复合材料中,制备 PVDF/h-BN/CNT 复合材料。当 h-BN 的含量为 20 wt%、CNT 的含量为 2 wt%

时，复合材料的综合热导率为  $1.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。使用单一填料填充时，热导率都低于这个值。比如：当 h-BN 含量为 20 wt%，PVDF/h-BN 复合材料的热导率为  $0.97 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ；当 CNT 的含量为 2 wt% 时，PVDF/CNT 复合材料的热导率为  $0.28 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这主要是因为 CNT 的加入可以使 PVDF/h-BN/CNT 中的填料形成更加致密的三维 h-BN/CNT 网络结构，有利于导热网络的搭建。

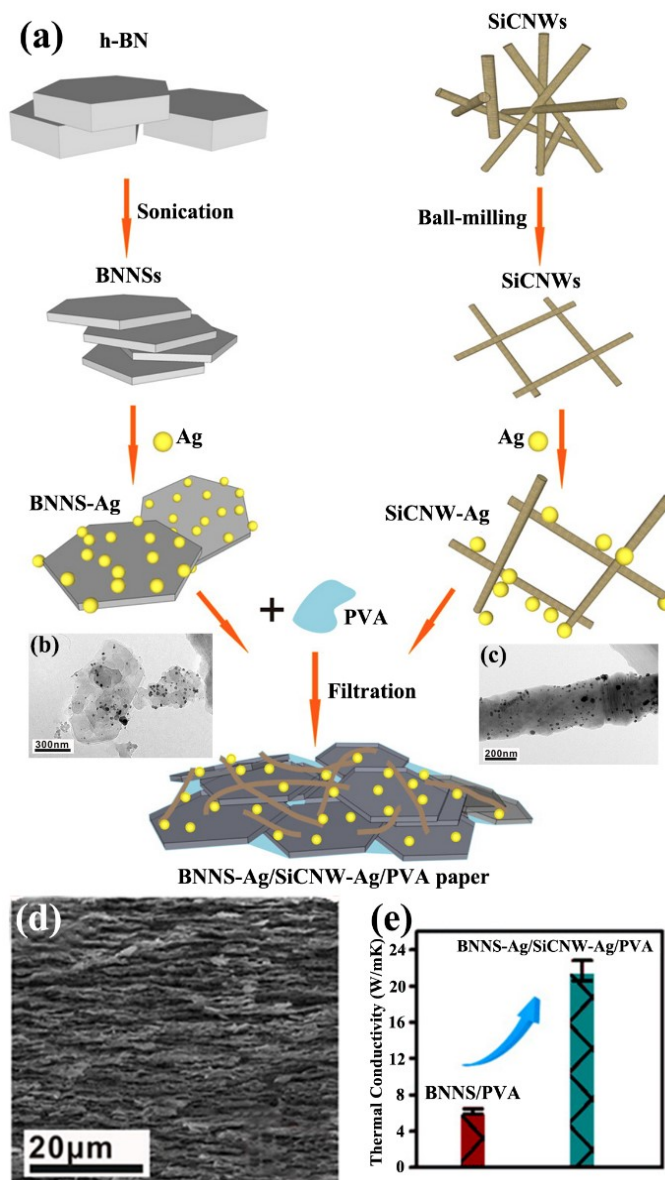


图 1-16 (a) BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA 复合纸的制备过程；BNNS-Ag (b) 和 SiCNW-Ag (c) 的 TEM 图片；(d) BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA 复合纸的断面 SEM 图片；(e) BNNS/PVA 和 BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA 复合材料的热导率<sup>[229]</sup>

Figure 1-16 (a) Fabrication of BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA paper. TEM images of BNNS-Ag (b) and SiCNW-Ag (c). (d) Fracture SEM image of BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA paper. (e) Thermal conductivity of BNNS/PVA and BNNS-Ag/SiCNW-Ag/PVA composites<sup>[229]</sup>

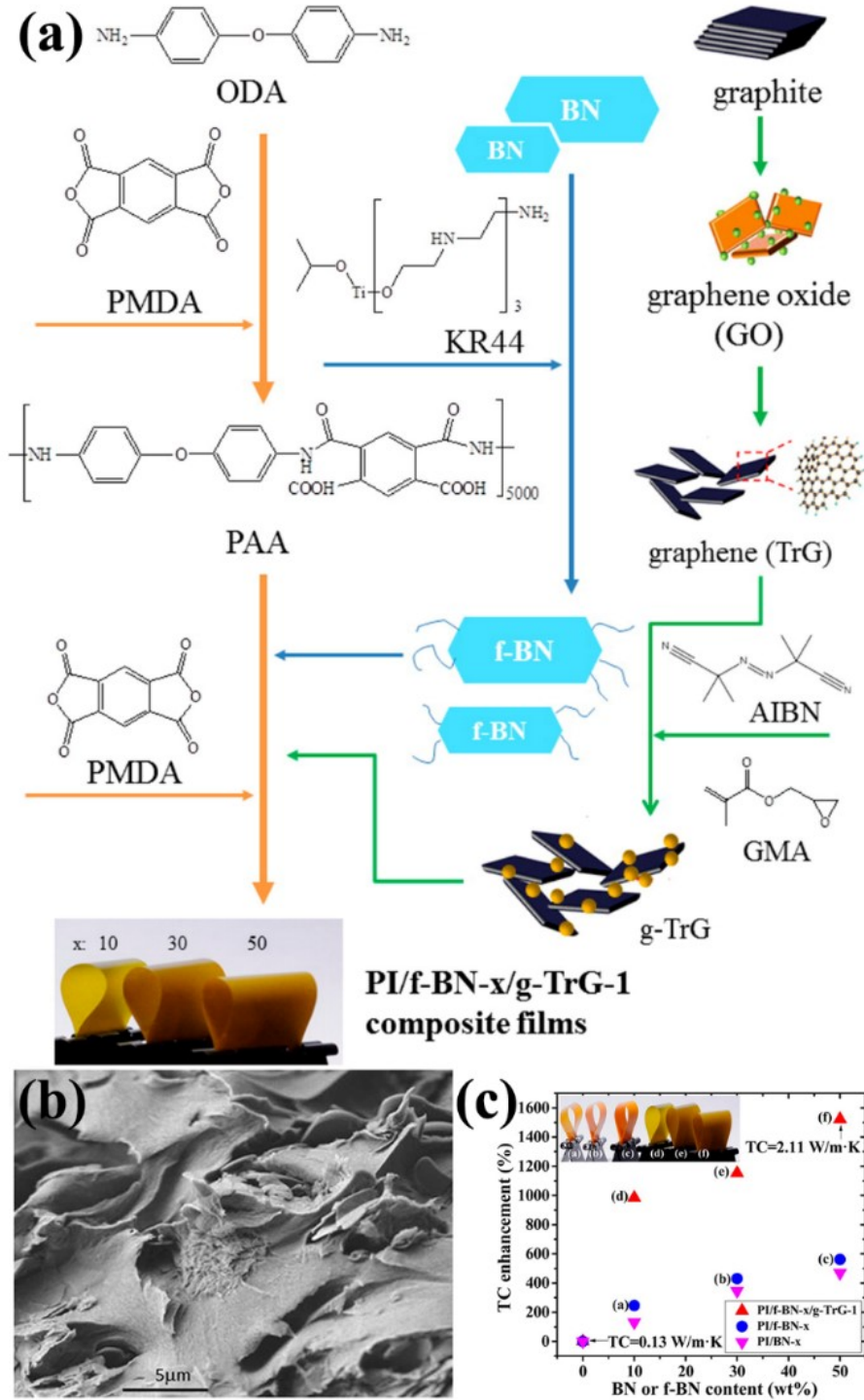


图 1-17 (a) f-BN、g-TrG、PI/f-BN-x/g-TrG-1 复合膜的制备过程示意图；(b) PI/f-BN-30/g-TrG-1 的断面 SEM 图片；(c) 复合材料的热导率与 h-BN 含量的关系<sup>[230]</sup>

Figure 1-17 (a) Preparation of the fillers (f-BN and g-TrG) and composite films (PI/f-BN-x/g-TrG-1). (b) Fracture SEM image of PI/f-BN-30/g-TrG-1. (c) Thermal conductivity variations of the composites with h-BN contents<sup>[230]</sup>

## 1.5 研究问题的提出

现代电子设备的快速发展，带来了微型化、集成化和多功能化的需求，设备的密集化趋势使设备对导热散热的要求更高，LED、CPU 等设备在运行时热量的不均匀扩散使得某些区域的温度过高，热量的集中会严重影响设备的稳定运行、综合性能和使用寿命。而水平方向具有高热导率的散热片或者匀热片等热管理材料可以解决热量集中的问题。为了保证热量能很好地从设备传导到散热片，需要在垂直方向具有高热导率的热界面材料来填充设备与散热片之间的间隙，实现热量的有效传导。因此，实现复合材料在特定方向的高热导率非常重要。聚合物由于轻质、易加工、低成本，聚合物基复合材料成为发展高热导率的热管理材料的潜在材料。绝缘性能在部分热管理材料中有严格要求，因此发展优异导热性能的导热绝缘聚合物基复合材料非常重要。而填充型聚合物基复合材料由于添加高热导率的填料可以实现导热网络的构建，从而较大程度地增加复合材料的热传导性能。为了增加复合材料在特定方向的导热性能，利用部分二维填料的各向异性热导率特征，诱导填料在聚合物基体中取向是一种很好的方法。

h-BN，作为一种氮化物陶瓷填料，具有成本低、室温晶格热导率高、绝缘性能佳、热膨胀系数小等优势，是发展导热绝缘聚合物基复合材料的理想填料。特别是，h-BN 的热导率具有各向异性特征，适合于制备特定方向高热导率的复合材料。通过以上的文献分析和归纳总结可知，在复合材料成型过程中，为了制备在特定方向具有高热导率的 h-BN/聚合物复合材料，h-BN 在聚合物基体中的取向、界面与分散是关键因素。h-BN 表面光滑，呈现化学惰性，通过有机物修饰 h-BN 可以增加 h-BN 与聚合物基体的界面相容性，减小界面热阻，增加复合材料的热导率。在低填料含量下，使用剥离的 h-BN 可以更加有效地构建导热网络。因此，发展 h-BN 的剥离与修饰方法可有效增加低填料含量下复合材料的热导率。但是，为了获得更高的热导率，需要更高的填料含量，从成本、工艺、填料本身热导率等角度综合考虑，使用 h-BN 粉体更具有优势。因此，h-BN 粉体适合于制备更高热导率的复合材料。此外，抽滤成膜法耗时且填料的含量与取向分布不可控。因此，发展简便的、填料含量与分布可控的制备方法尚有很大发展空间。目前，关于 h-BN 在水平方向取向的复合材料研究较多，但是对于垂直方向高热导率的 h-BN/聚合物复合材料研究较少。基于此，本论文改进制备 h-BN/聚合物复合材料的制备方法，制备出一系列特定方向高热导率的 h-BN/聚合物复合材料，研究了其结构、形貌、导热性能、力学性能、热管理应用等。同时探讨了有序排列 h-BN/聚合物复合材料内部热传导机理。具体研究内容如下：

(1) 设计并制备了剥离的 h-BN@PDA/纤维素 (CNC) 复合材料。方法是：h-BN 在多巴胺的 Tris 溶液中球磨，实现 h-BN 的剥离与修饰，得到剥离的 h-BN@PDA。随后，改性的 h-BN 作为填料加入 CNC 基体中混合均匀，抽滤成膜制备剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。采用 FT-IR、核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$  NMR)、XPS、透射电子

显微镜 (TEM)、扫描电子显微镜 (SEM)、能量色散 X 射线光谱仪 (EDS)、热重分析仪 (TGA)、X-射线粉末衍射仪 (XRD) 等表征剥离的 h-BN@PDA 的结构与形貌。采用光学图片、FT-IR、TGA、XRD、SEM 等表征剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的结构与形貌, 使用激光闪射热分析仪 (LFA) 表征剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热性能。最后将剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料放置在 LED 灯上模拟热管理应用, 使用热成像分析仪记录了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的變化。(第二章内容)

(2) 设计并制备了任意 h-BN 含量下, h-BN 在热塑性聚氨酯 (TPU) 基体中呈现水平取向排布同时均匀分散的 h-BN/TPU 复合膜。方法是: h-BN 在 TPU 的 DMF 溶液中球磨, 得到的 h-BN/TPU 混合分散液在乙醇中共沉淀得到 h-BN/TPU 固体混合物, 随后经过热压处理获得 h-BN/TPU 复合膜。光学图片、FT-IR、TGA、SEM、EDS 用于表征 h-BN/TPU 复合膜的结构与形貌, LFA 用于分析 h-BN/TPU 复合膜的导热性能, 最后将 h-BN/TPU 复合膜放置在 LED 灯上模拟热管理应用, 使用红外热成像仪记录 h-BN/TPU 复合膜在应用模拟中的变化及设置点的温度变化趋势。(第三章内容)

(3) 设计并制备了有序排列的 h-BN/SEBS 复合膜。使用光学图片、FT-IR、TGA、SEM 等表征 h-BN/SEBS 复合膜的结构与形貌, 使用 LFA 分析 h-BN/SEBS 复合膜的导热性能, 采用分子动力学模拟计算探索有序排列 h-BN/SEBS 复合膜的导热机理, 根据 LFA 和分子动力学模拟综合结果探究有序排列 h-BN/SEBS 复合膜中热的渗流阈值, 使用热机械分析仪 (TMA)、液压万能材料试验机表征 h-BN/SEBS 复合膜的线性热膨胀系数 (CTE) 和力学性能。(第四章内容)

(4) 设计并制备了在垂直方向具有高热导率的 h-BN/EP 复合材料。方法为抽滤-切片-浸泡法, 采用共聚焦显微拉曼光谱仪 (Raman)、EDS、SEM、TGA、XRD 等研究 h-BN/EP 复合材料的结构与形貌, 使用 LFA、液压万能材料试验机测试 h-BN/EP 复合材料的导热性能和力学性能。最后将 h-BN/EP 复合材料置于平板加热台上模拟热管理应用, 使用红外热成像仪记录了 h-BN/EP 复合材料在应用模拟中的变化。(第五章内容)



## 第2章 功能化氮化硼/纤维素复合材料

### 2.1 引言

随着现代电子设备向微型化、集成化、多功能化方向发展,设备产生的热量难以及时散出,使得特定区域产生过热的问题,持续的高温会严重影响设备的性能和可靠性<sup>[1-3]</sup>。因此,发展高性能的热管理材料以实现设备的散热变得非常重要。由于聚合物成本低、密度小、加工容易,聚合物基复合材料成为很有价值的热管理材料<sup>[5]</sup>。传统的聚合物的热导率低于  $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,难以满足热管理材料对热导率的要求<sup>[10,11,13]</sup>。由于 CNT 和石墨烯本身具有高的热导率,加入 CNT 或石墨烯可以显著改善聚合物基复合材料的热导率<sup>[63,64,233-235]</sup>。但是, CNT 与石墨烯本质导电,不适用于需要电绝缘性能的热管理材料。因此,具有优异导热性能与绝缘性能的无机陶瓷填料如:  $\text{AlN}$ <sup>[50,236-239]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[240-242]</sup>、 $\text{SiC}$ <sup>[229,243]</sup>、 $\text{BN}$ <sup>[29,222,244]</sup>被加入到聚合物基体中以改善复合材料的导热性能。

$\text{h-BN}$ ,也称为白石墨,具有完美的片状结构且轻质,热导率呈现各向异性,面内热导率大约是  $600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[43]</sup>,这些特性使得  $\text{h-BN}$  成为热管理材料的优选填料。近年来,许多研究者致力于设计与制备高热导率的  $\text{h-BN}$ /聚合物复合材料<sup>[11,46,198,211,245,246]</sup>。 $\text{h-BN}$ /聚合物复合材料的导热性能的主要影响因素包括  $\text{h-BN}$  在聚合物基体中的界面与分散<sup>[43,44,196,198,201,214,215]</sup>。界面主要分为  $\text{h-BN}$  与  $\text{h-BN}$  界面、 $\text{h-BN}$  与聚合物基体间的界面、聚合物与聚合物的界面,而主要的界面热阻来源是  $\text{h-BN}$  与聚合物由于模量失配所带来的相容性问题。 $\text{h-BN}$  表面光滑,呈现化学惰性, $\text{h-BN}$  与聚合物基体间的界面粘结微弱,声子在界面处容易发生散射,产生严重的界面热阻,降低了  $\text{h-BN}$ /聚合物复合材料的热导率。通过对  $\text{h-BN}$  的表面进行修饰可以改善  $\text{h-BN}$  与聚合物基体的相容性,降低  $\text{h-BN}$ /聚合物复合材料的界面热阻,从而改善  $\text{h-BN}$ /聚合物复合材料的导热性能<sup>[47,220,247]</sup>。过氧化氢处理<sup>[247]</sup>、混酸处理<sup>[29,219]</sup>、水蒸气处理<sup>[182]</sup>等可以引入羟基到  $\text{h-BN}$  的表面,改善  $\text{h-BN}$  表面的润湿性,减小  $\text{h-BN}$  与聚合物基体间的界面热阻。更加复杂的  $\text{h-BN}$  衍生物通过在  $\text{h-BN}$  的表面采用“grafting from”或者“grafting to”的方式引入聚合物来改性  $\text{h-BN}$ ,使  $\text{h-BN}$  与聚合物基体间产生更加强烈的界面结合力<sup>[189-191,193,194]</sup>。但是,共价修饰会破坏  $\text{h-BN}$  的结构,影响  $\text{h-BN}$  本身的导热性能。非共价修饰不同于共价修饰,它是在  $\text{h-BN}$  的表面吸附上聚合物,这种物理过程可以保护  $\text{h-BN}$  的结晶性,从而保持  $\text{h-BN}$  的导热性能。同时,由于  $\text{h-BN}$  的表面被聚合物包覆,增加了  $\text{h-BN}$  与聚合物基体间的界面粘结。例如:多巴胺化学被应用于  $\text{h-BN}$  的修饰,实验方法是溶液混合,获得  $\text{h-BN}@PDA$ ,进一步用作 PVA 基体的导热填料。当  $\text{h-BN}$  的含量为 30 vol% 时,  $\text{h-BN}@PDA/\text{PVA}$  复合材料的热导率为  $8.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  (相比于  $\text{h-BN}/\text{PVA}$  复合材料的热导率要高 21%)<sup>[47]</sup>。将溶液混合法制备的  $\text{h-BN}@PDA$  填充到 BECy 体系,当  $\text{h-BN}$  的含量为 15 vol% 时,

h-BN@PDA/BECy 复合材料的热导率为  $0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[195]</sup>, 这种溶液混合法制备的 h-BN@PDA 是基于 h-BN 粉体。在这些修饰过程中, 使用的填料含量较低。在较低填料含量下, 使用剥离的 h-BN 可以在聚合物基体中构建更密集的导热网络。此时, 使用剥离的 h-BN 作为导热填料对最终复合材料的导热性能有促进作用。最近, Morishita 等<sup>[196]</sup>通过浴超声来剥离 h-BN, 后将氯磺酸吸附到 BNNS 的表面, 获得氯磺酸修饰 BNNS。当 BNNS 的含量为 80 wt%时, PMMA 复合材料的热导率约为  $15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。这个实验体系实现了 h-BN 的剥离与修饰, 但是, 强酸的使用造成环境问题, 且移除强酸非常困难。因此, 发展环境友好的、温和的、高效的方法以实现 h-BN 的剥离与修饰来制备高导热性能的复合材料非常重要。

球磨法是一种基于机械化学的方法, 这种组分混合依赖于机械能, 可以用于有机反应<sup>[248,249]</sup>。行星式球磨是一种发生在研磨腔内混合材料的高效方法, 它是用于机械化学反应的设备。在机械化学反应中, 聚合物的化学活性位点在球磨过程中被激发, 发生聚合反应, 得到聚合物基复合材料。在先前的报道中, Hu 等<sup>[250,251]</sup>以苯乙烯与石墨烯为原料, 在行星式球磨机中进行机械化学反应, 苯乙烯聚合成 PS, 同时包覆在石墨烯的表面, 得到 PS/石墨烯复合材料。纳米  $\text{SiO}_2$ /聚醚醚酮复合材料可以使用高能球磨法制备得到<sup>[252]</sup>。纤维素和马来酸酐化 PE 的混合物在行星式球磨机中发生机械化学反应, 纤维素的羟基与马来酸酐化 PE 的马来酸酐基发生反应形成一种新的带有酯键的材料<sup>[253]</sup>。Lei 等<sup>[185]</sup>将尿素与 h-BN 的混合物在行星式球磨机中混合, h-BN 发生剥离且引入氨基, 得到 BNNS-NH<sub>2</sub>。将 BNNS-NH<sub>2</sub> 加入到聚(二烯丙基二甲基氯化铵)<sup>[254]</sup>与 PVA<sup>[255,256]</sup>中, 制备的复合材料的热导性能改善。此外, 还有一些报道使用球磨法实现 h-BN 的剥离<sup>[106,108,109]</sup>。因此, 球磨法被认为是一种可以同时实现 h-BN 的剥离与修饰的有效手段。由于 PDA 对无机物表面的黏附性良好, 且聚合过程在水溶液中完成, 在球磨过程中选择 PDA 实现 h-BN 的修饰与剥离具有优势, 这是因为 h-BN 在水溶液中可以发生剥离<sup>[47,114,195]</sup>。

此外, h-BN 的面内热导率较高, 比面外热导率要高出 20 倍<sup>[43]</sup>。通过控制 h-BN 在聚合物基体中的取向排布是增加 h-BN/聚合物复合材料热导率的一种方式。在先前的报道中, h-BN 在聚合物基体中取向的方法主要有: 流延法<sup>[47]</sup>、磁场辅助取向法<sup>[212,214]</sup>、震荡剪切法<sup>[201]</sup>、电场辅助取向法<sup>[215]</sup>等。这些方法可以有效实现 h-BN 在聚合物基体中的水平取向排布。为了实现高 h-BN 含量的同时实现 h-BN 在聚合物基体中的取向排列, 通常使用真空抽滤辅助自组装的方法<sup>[44,216]</sup>。例如: Zhu 等<sup>[44]</sup>将 BNNS 的 IPA 溶液与纳米晶纤维素 (NFC) 的水溶液的混合溶液经过真空辅助抽滤得到 BNNS/NFC 复合纸。在 BNNS/NFC 复合纸的结构中, 二维 BNNS 形成导热网络, NFC 搭接 BNNS 以减小 BNNS 间的界面热阻。因此, BNNS/NFC 复合纸显示了出色的热导率 (当 BNNS 含量为 50 wt%时, BNNS/NFC 复合纸的热导率为  $145.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ )。

在本章中，使用真空辅助抽滤的方法制备剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。选择 CNC 作为聚合物基体的原因有三个：（1）CNC 表面富含羟基，与 PDA 可以形成氢键，使得基体与填料间结合紧密；（2）CNC 晶体的理论弹性模量是 150 GPa，有利于改善复合材料的力学性能；（3）CNC 是一种天然丰富的、环境友好的、可生物降解的有机物，可用于合成聚合物，在绿色电子设备中有应用前景<sup>[257-259]</sup>。CNC 的出色性质赋予 h-BN@PDA/CNC 复合材料更好的综合性能。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 原料

- （1）h-BN，片径 10-30  $\mu\text{m}$ ，纯度 99.5 % 以上，丹东日进科技有限公司生产；
- （2）CNC，三思科技有限公司生产；
- （3）盐酸多巴胺，购于国药集团化学试剂有限公司；
- （4）三（羟甲基）氨基甲烷（Tris），购于国药集团化学试剂有限公司；
- （5）盐酸（38 wt% 水溶液），购于国药集团化学试剂有限公司；

其它化学试剂购于国药集团化学试剂有限公司，使用的化学试剂为分析纯，没有做进一步处理而直接使用。

### 2.2.2 实验样品的制备

#### 2.2.2.1 剥离的 h-BN@PDA 的制备

将 0.5 g 干燥的 h-BN 粉末加入 75 mL 的 Tris 缓冲溶液（10 mM，pH=8.5）中，边搅拌边加入 200 mg 多巴胺盐酸盐，搅拌 30 min。将制备的 h-BN/多巴胺混合分散液倒入 250 mL 的球磨罐中，加入 260 g 的玛瑙球磨珠（直径分别为：2 mm、4 mm、6 mm、8 mm、10 mm）。反应组分在行星式球磨机中于室温下连续球磨 24 h，转速为 400 rpm，获得均匀分散的剥离的 h-BN@PDA 分散液。

#### 2.2.2.2 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的制备

将剥离的 h-BN@PDA 分散液边搅拌边加入一定计量的 CNC，在室温下连续搅拌 24 h，得到剥离的 h-BN@PDA/CNC 混合分散液。然后，用滴管吸取部分剥离的 h-BN@PDA/CNC 分散液进行真空抽滤，得到湿的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料，在 60 °C 下真空干燥 24 h 得到干燥的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。通过控制 CNC 的加入量可以制备不同 h-BN 含量的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。

#### 2.2.2.3 导热性能测试

热导率( $\lambda$ )通过公式 $\lambda(T)=\alpha(T)\times C_p(T)\times\rho(T)$ 计算获得。其中， $\alpha$ 是热扩散系数/( $\text{mm}^2/\text{s}$ )， $\rho$ 是密度/( $\text{g}/\text{cm}^3$ )， $C_p$ 是比热/( $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$ )。热扩散系数通过激光闪射热分析仪测量得到，测试样品的直径是 12.7 mm，厚度约为 1 mm，样品在测试前双面喷碳。密度通过

公式：密度=质量/体积计算得到，其中样品的质量使用电子天平称取获得；样品的体积通过游标卡尺和千分尺等测量样品的直径与厚度计算获得。样品在室温下的比热通过差示扫描量热仪（DSC）测量得到。

### 2.2.3 表征

FT-IR: Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10, 波数范围: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次;

$^1\text{H}$  NMR: Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪, 测试温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂为 DMSO- $d_6$ , 内标为四甲基硅烷;

SEM: Hitachi S-4800, 日立, 加速电压为 5 kV;

SEM: Quanta 400 FEG, FEI, 美国;

EDS: APOLLO 10SDD, 与 SEM (Quanta 250 FEG, FEI, USA) 联用;

TEM: Tecnai G2 F20 S-Twin;

XPS: Escalab 250 XI 光谱仪, 单色 Al  $K\alpha$  辐射源, 300 W;

XRD: D8 Advance, Bruker AXS, Cu  $K\alpha$  辐射源, 工作电压是 40 kV, 工作电流是 40 mA, 衍射角的范围是  $10^{\circ}$ - $80^{\circ}$ , 扫描速度是  $0.02^{\circ}/\text{s}$ 。

TGA: TG 209 F1 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司, 升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 气氛为空气, 气体流量为 20 mL/s, 升温速度为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 温度区间为室温-800  $^{\circ}\text{C}$ ;

LFA: LFA 447, 德国 NETZSCH 公司;

DSC: 200 F3, 德国 NETZSCH 公司;

红外热成像仪: A325sc 红外数码相机, 测试样条尺寸是 10 mm (长)  $\times$  10 mm (宽)  $\times$  0.2 mm (厚)。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的制备

图 2-1 展示了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的制备示意图。在球磨运行过程中, 球磨珠间的碰撞以及在密闭的球磨罐中产生的高压会对 h-BN 有减薄作用 (图 2-1b)。与此同时, 球磨罐中的多巴胺在 Tris 缓冲液中聚合成 PDA 并包覆到剥离的 h-BN 表面, 得到剥离的 h-BN@PDA 分散液 (图 2-1c)。一定量的 CNC 被加入到剥离的 h-BN@PDA 分散液中并搅拌均匀得到剥离的 h-BN@PDA/CNC 混合分散液 (图 2-1d), 经过真空辅助抽滤后形成剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料 (图 2-1e)。在真空辅助抽滤的过程中, 开始时部分聚合物会透过抽滤膜, 随着 h-BN 的含量增加, h-BN 会沉积在抽滤膜上, 大部分 CNC 会无法透过抽滤膜, 而留在剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料中。

图 2-2 展示了剥离的 h-BN@PDA 分散液的实物图, 剥离的 h-BN@PDA 分散液呈现灰色, 与先前报道的 h-BN@PDA 溶液的颜色一致<sup>[47]</sup>, 这主要是因为 PDA 与 h-BN 间有

强烈的  $\pi$ - $\pi$  作用，h-BN 的六方共轭结构易使用多巴胺化学进行修饰。PDA 的酚羟基与氨基赋予剥离的 h-BN@PDA 亲水性，使其易分散于水溶液中，剥离的 h-BN@PDA 分散液在室温下稳定一周后没有发生明显沉降。

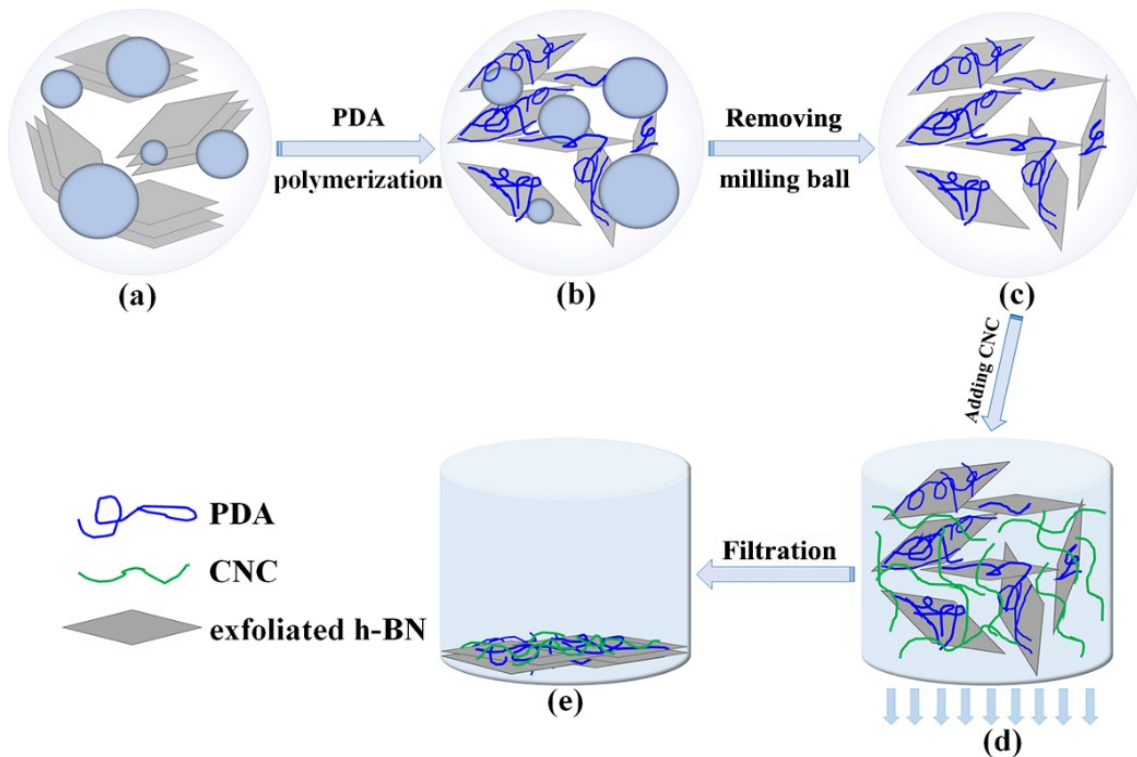


图 2-1 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的制备示意图：(a) h-BN/多巴胺分散液；(b、c) 剥离的 h-BN@PDA 分散液；(d) 剥离的 h-BN@PDA/CNC 分散液；(e) 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料

Figure 2-1 Preparation of exfoliated h-BN@PDA/CNC composites. (a) h-BN/dopamine solution. (b, c) Exfoliated h-BN@PDA dispersion. (d) Exfoliated h-BN@PDA/CNC solution. (e) Exfoliated h-BN@PDA/CNC composites



图 2-2 剥离的 h-BN@PDA 分散液的光学图片

Figure 2-2 A photograph of exfoliated h-BN@PDA dispersion

图 2-3 展示了三种典型的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的光学图片。当 h-BN 的含量为 27 wt% 时, 由于聚合物含量较高, 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料表面均匀光滑, 随着 h-BN 的含量增加, 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的表面颜色均匀性减弱, 主要受到剥离的 h-BN@PDA 的颜色的影响。

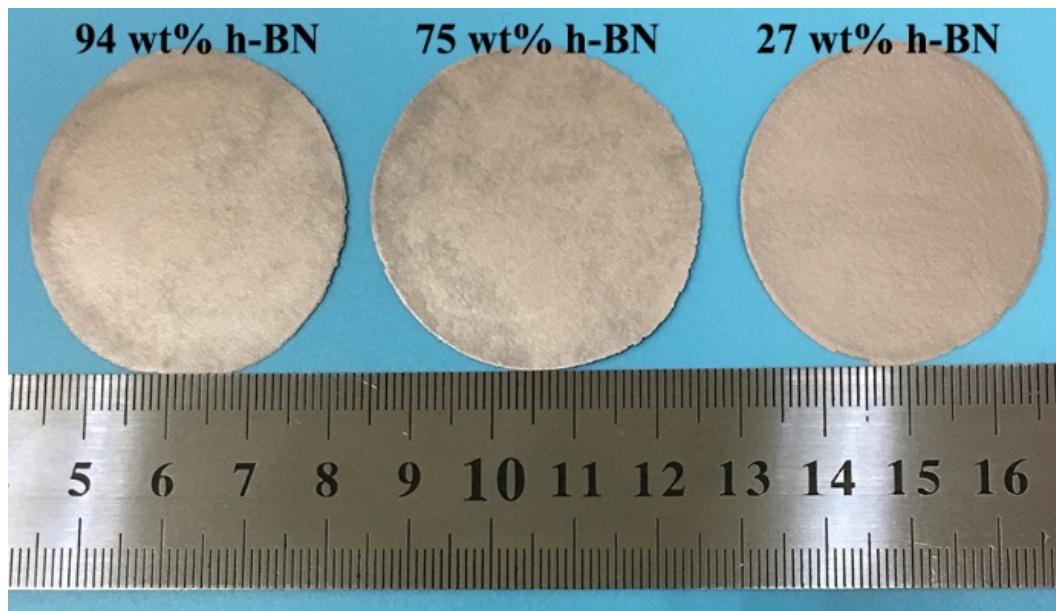


图 2-3 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的光学图片

Figure 2-3 Photographs of exfoliated h-BN@PDA/CNC composites

### 2.3.2 剥离的 h-BN@PDA 的形貌与结构分析

图 2-4 描述了形成剥离的 h-BN@PDA 的反应机理, h-BN 是由 B 原子与 N 原子交替键接组成封闭的六方结构, 可与多巴胺结构中的芳香基团发生  $\pi$ - $\pi$  作用, 同时与多巴胺结构中的氨基具有范德华力作用<sup>[260,261]</sup> (图 2-4a)。在 h-BN 表面形成相互作用的多巴胺分子在弱碱性的 PH 溶液中氧化, 发生亲核反应 (图 2-4b), 形成的 5, 6-二羟基吲哚进一步在水溶液中发生重排反应<sup>[262-264]</sup>, 形成 PDA 并包覆在 h-BN 的表面(图 2-4c)。

图 2-5 展示了多巴胺的  $^1\text{H}$  NMR, 在  $\delta=8.92, 8.85$  处是羟基的质子特征峰,  $\delta=8.02$  处是氨基的质子特征峰, 在  $\delta=6.69, 6.67, 6.63, 6.49, 6.47$  处出现了苯环的质子特征峰,  $\delta=2.93, 2.91, 2.89, 2.72, 2.70, 2.68$  处则是亚甲基的质子特征峰。

图 2-6 展示了剥离的 h-BN@PDA 的  $^1\text{H}$  NMR,  $\delta=7.96$  为  $-\text{N}=\text{CH}-$  中 C 上的质子特征峰,  $\delta=7.09$  为  $-\text{NH}-$  的质子特征峰,  $\delta=6.54$  为苯环的质子特征峰,  $\delta=2.90, 2.74, 2.70, 2.68, 2.34$  为五元环上的亚甲基的质子特征峰, 这些特征峰的存在说明了 PDA 的成功聚合。

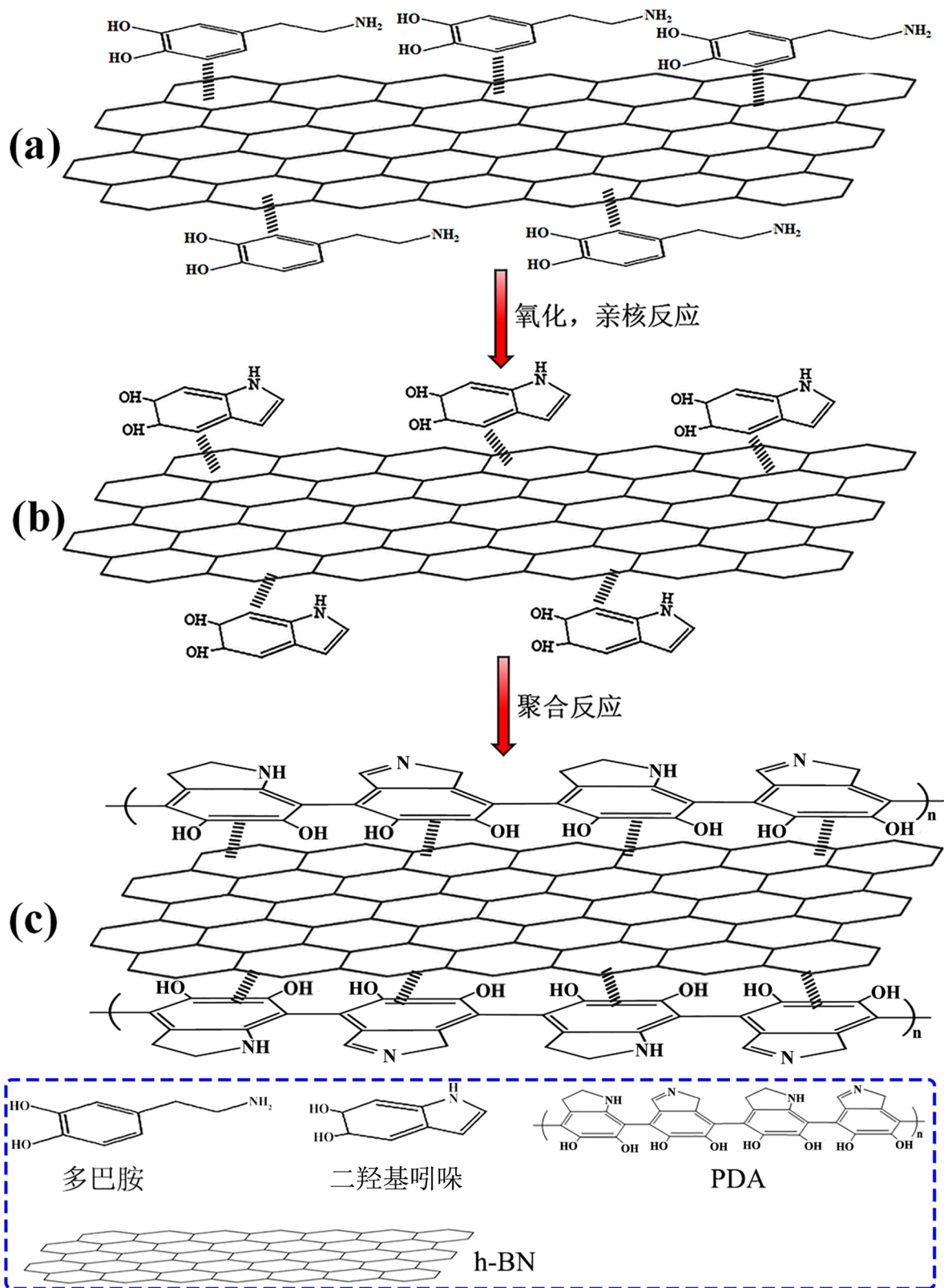


图 2-4 剥离的 h-BN@PDA 的合成结构示意图

Figure 2-4 Schematic illustration of the preparation of exfoliated h-BN@PDA

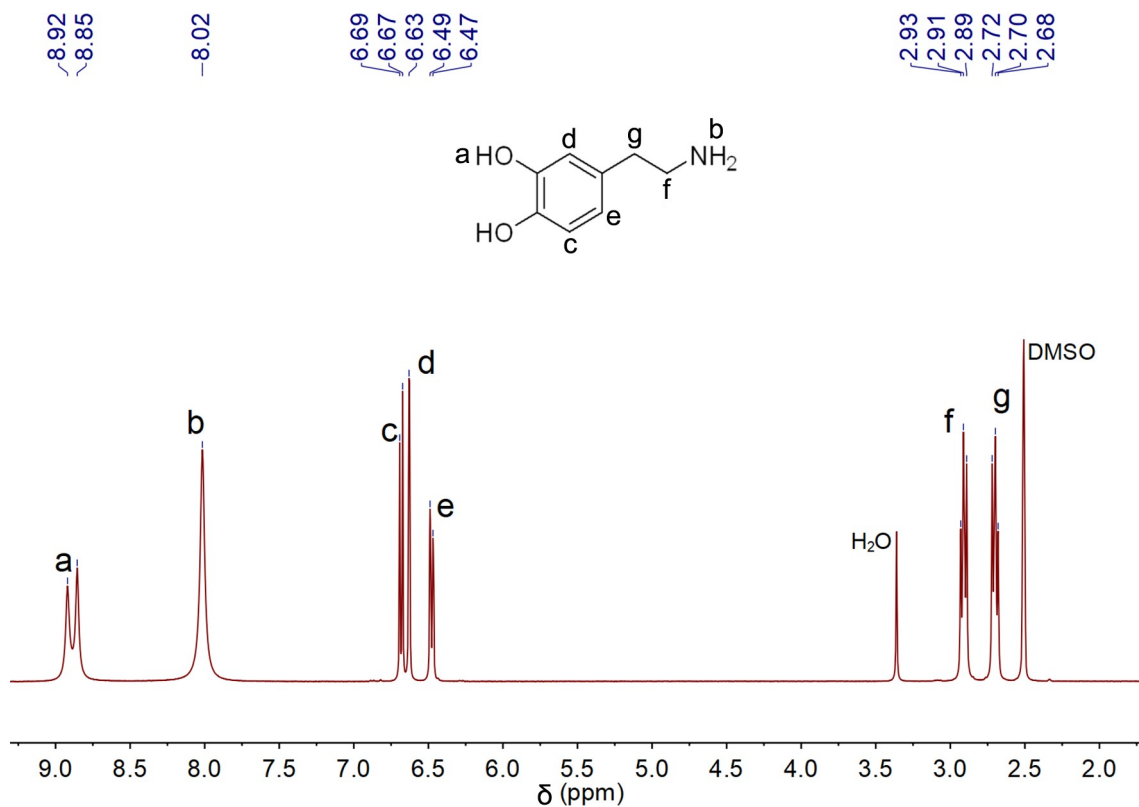


图 2-5 多巴胺的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Figure 2-5  $^1\text{H}$  NMR spectrum of dopamine

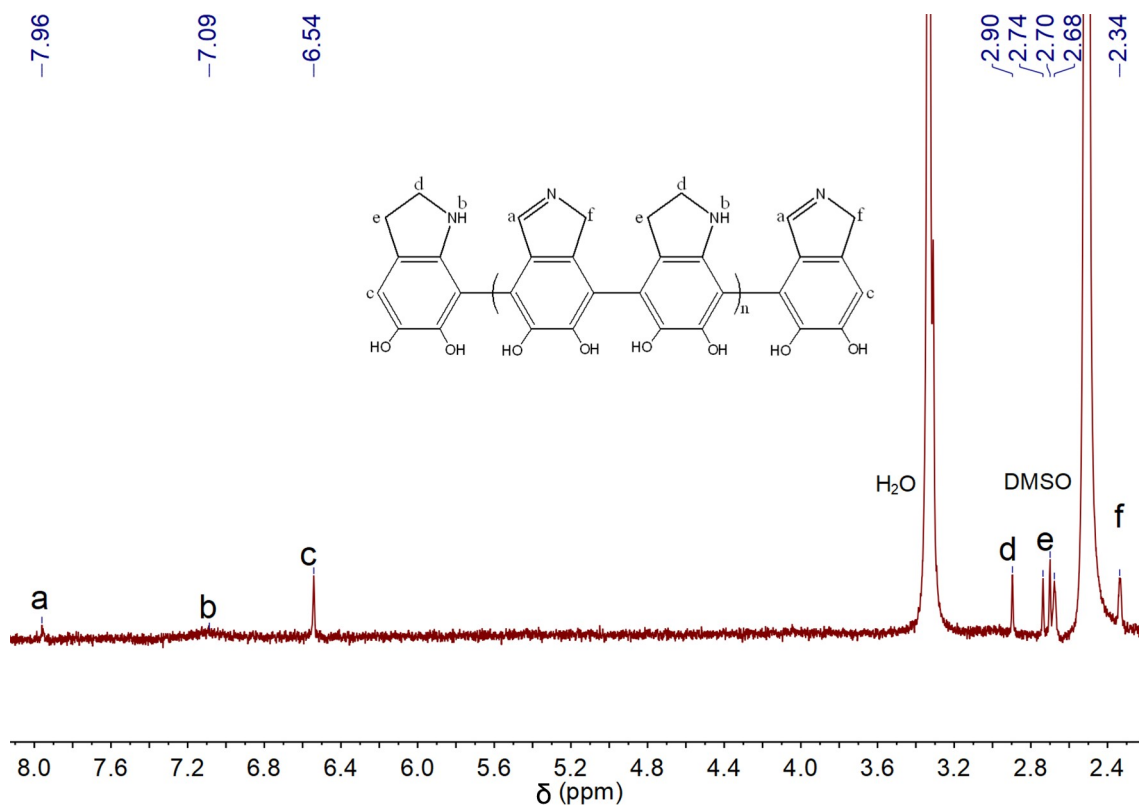


图 2-6 PDA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

Figure 2-6  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PDA

图 2-7a-f 展示了原始 h-BN 粉末与剥离的 h-BN@PDA 的形貌和元素组成。原始的 h-BN 粉末表面光滑，径向尺寸大约是 20  $\mu\text{m}$  (图 2-7a)，这种片状填料的尺寸是导热填料的最优选择<sup>[225]</sup>。经过修饰后，剥离的 h-BN@PDA 表面粗糙，这主要是因为多巴胺在 h-BN 的表面自聚合形成 PDA (图 2-7b)。图 2-7c 展示了剥离的 h-BN@PDA 的 TEM 图片，在剥离的 h-BN@PDA 的表面出现许多小颗粒，从剥离的 h-BN@PDA 的 SEM 和 TEM 图片中可以观察到剥离的 h-BN 的径向尺寸低于 20  $\mu\text{m}$ ，h-BN 的片尺寸的减小是由于球磨过程的剪切作用引起的。与此同时，可以观察到剥离的 h-BN@PDA 片褶皱、折叠以及卷曲，表明剥离的 h-BN@PDA 的层数较原始 h-BN 在减少，通过剥离的 h-BN@PDA 的高倍 TEM 图片可以证实 (图 2-7d)。从剥离的 h-BN@PDA 的高倍 TEM 图中卷曲的部分的层数可以推出剥离的 h-BN 的层数<sup>[113]</sup>。因此，剥离的 h-BN@PDA 的层数大约是 14 层。图 2-7e 展示了原始 h-BN 粉末与剥离的 h-BN@PDA 的 EDS 图谱，原始 h-BN 粉末由 B 原子与 N 原子组成，少量的 C 原子的存在主要是在 h-BN 的生产过程中引入的杂质。经过修饰后，剥离的 h-BN@PDA 中 C 原子与 O 原子的数目明显增加。为了进一步证实剥离的 h-BN@PDA 的存在，我们使用 XPS 来进一步表征剥离的 h-BN@PDA 粒子表面组分的详细信息。图 2-7f 展示了原始 h-BN 粉末与剥离的 h-BN@PDA 的 XPS 表征结果。经过修饰后，剥离的 h-BN@PDA 的 C 和 O 元素的含量明显增加，证实 PDA 的成功修饰。

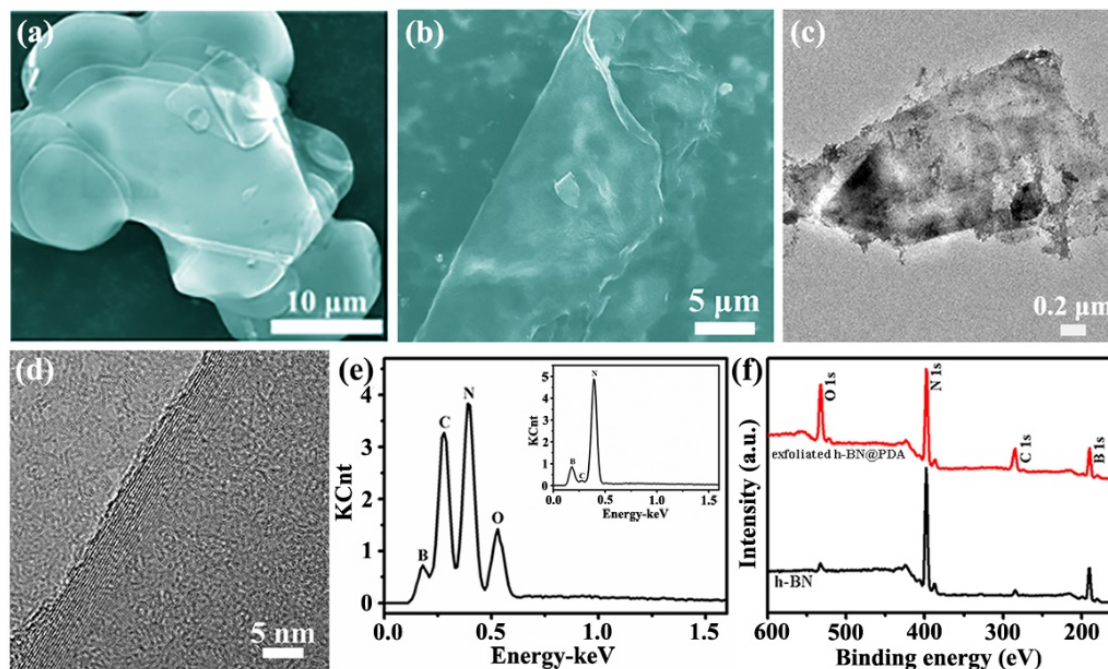


图 2-7 (a) h-BN 的 SEM 图；剥离的 h-BN@PDA 的 SEM (b)、TEM (c)、高倍 TEM (d) 图片；h-BN 与剥离的 h-BN@PDA 的 EDS (e) 与 XPS (f) 图谱

Figure 2-7 (a) SEM image of h-BN. SEM (b), TEM (c, d) images of exfoliated h-BN@PDA. EDS (e) and XPS (f) curves of h-BN and exfoliated h-BN@PDA

图 2-8 展示了 h-BN 与剥离的 h-BN@PDA 的 C1s 图谱。在原始 h-BN 粉末中位于 284.6 eV、285.9 eV、288.6 eV 处的峰分别归于 C-N、C-OH 与 O-C=O，这主要是由于在生产 h-BN 的过程中引入的杂质引起的。经过 PDA 修饰后，这些峰依然存在，但是 C-OH 与 C-N 峰面积比例明显增加，并且在 284 eV 处出现了一个新峰，归于 C-C，证实 PDA 的成功修饰。

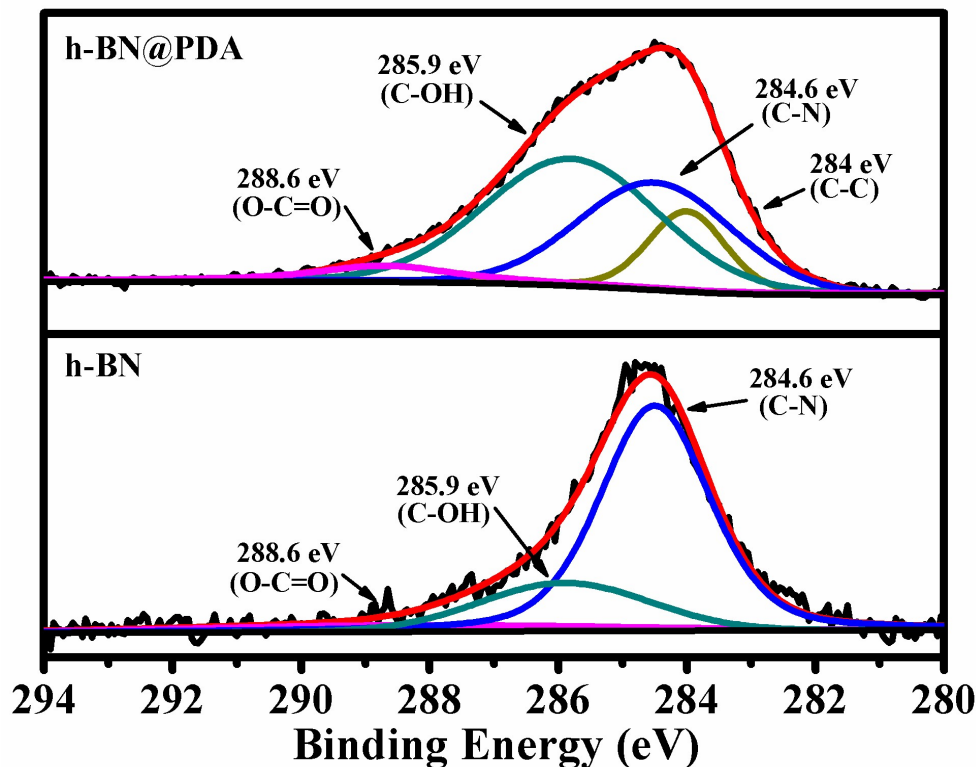


图 2-8 (a) h-BN 与剥离的 h-BN@PDA 的 C1s 图谱

Figure 2-8 C1s spectrums of h-BN and exfoliated h-BN@PDA

### 2.3.3 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的形貌与结构分析

#### 2.3.3.1 FT-IR 分析

图 2-9 展示了 h-BN、CNC、剥离的 h-BN@PDA、剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的 FT-IR 图谱。原始 h-BN 粉末的红外特征峰位于  $1370\text{ cm}^{-1}$ ，经过剥离后，该峰蓝移到  $1374\text{ cm}^{-1}$ ，这主要是因为剥离过程破坏了 h-BN 片层间的共轭体系，使得共轭作用减弱。在剥离的 h-BN@PDA 粉末中的  $3630\text{ cm}^{-1}$  特征峰归于羟基伸缩振动峰， $3423\text{ cm}^{-1}$  归于-NH-伸缩振动峰，在这里没有出现-NH<sub>2</sub>的特征峰，证实多巴胺成功聚合成 PDA。CNC 在  $3360\text{ cm}^{-1}$  处出现羟基峰，与剥离的 h-BN@PDA 复合后，该峰发生红移，移到  $3340\text{ cm}^{-1}$ ，这主要是因为修饰的 h-BN 与 CNC 间发生氢键作用。

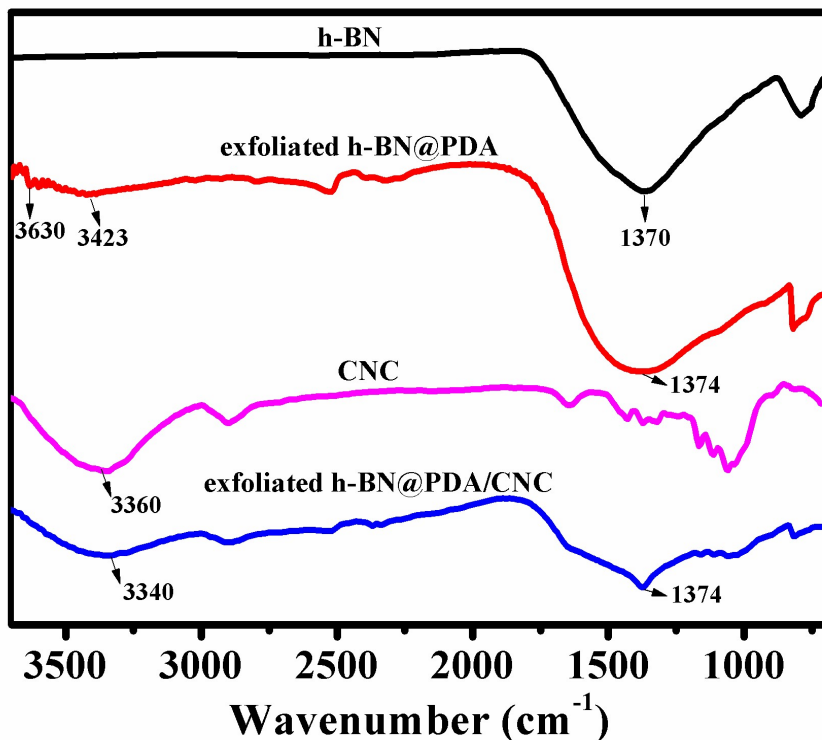


图 2-9 h-BN、CNC、剥离的 h-BN@PDA、剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的 FT-IR 图谱  
Figure 2-9 FT-IR spectrums of h-BN, CNC, exfoliated h-BN@PDA and exfoliated h-BN@PDA/CNC composite

### 2.3.3.2 TGA 分析

图 2-10 展示了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的 TGA 曲线，测试氛围为空气，通过计算 700 °C 时剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的残余失重量可以估算 h-BN 的含量。结果表明剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料中 h-BN 的含量分别是：14 wt%、27 wt%、40 wt%、75 wt%、86 wt%和 94 wt%。CNC 的初始分解温度约为 270 °C，加入剥离的 h-BN@PDA 后，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的初始分解温度约为 230 °C，这主要是因为填料的存在影响了 CNC 间强烈的氢键作用。但是，加入高含量的 h-BN 有利于剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料中导热网络的构建，从而改善剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热性能。

### 2.3.3.3 SEM 分析

图 2-11a-k 展示了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的断面 SEM 图。剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料中的 h-BN 呈现水平取向排列。当 h-BN 的含量低于 40 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA 在 CNC 基体中分散良好，没有发生团聚现象。这主要是因为 PDA 修饰 h-BN 后，引入了丰富的酚羟基和氨基，与 CNC 基体间结合牢固，促进了 h-BN 在聚合物基体中的分散<sup>[217]</sup>。当 h-BN 的含量达 75 wt% 以上时，剥离的 h-BN@PDA/CNC

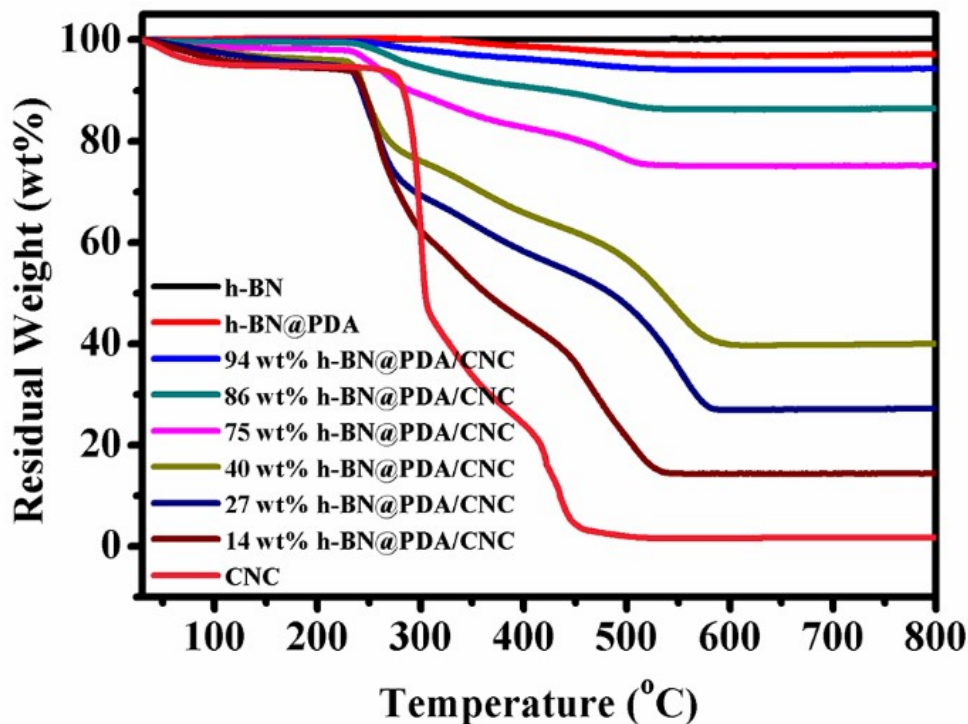


图 2-10 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的 TGA 曲线

Figure 2-10 TGA curves of exfoliated h-BN@PDA/CNC composites

复合材料的断面形貌类似于“砖头-水泥”<sup>[198,265]</sup>。其中，h-BN 的排布方式类似于“砖头”，形成一种高度水平取向排列且密堆积的结构，在 h-BN 的层间隙中的 CNC 类似于“水泥”，粘结 h-BN 片层。这种高 h-BN 含量的、高度取向排列的、紧密堆积的结构赋予了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料在特定方向的出色的导热性能。图 2-11h 展示了 h-BN 含量为 94 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料放大倍数的 SEM 图。从图中可以观察到在 h-BN 的表面存在明显的拉丝结构，表明修饰的 h-BN 片层间的聚合物相互间有作用。

图 2-11i 展示了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的放大倍数的断面形貌，剥离的 h-BN 的边缘发生了明显的卷曲，表明 h-BN 在球磨过程中发生剥离<sup>[181]</sup>。但是经过剥离的 h-BN 的片没有发现明显缺陷，且在 h-BN 片层表面观察到许多小颗粒，这些小颗粒是由 PDA 的修饰引起的。图 2-11j 展示了一个大面积的、结构完整的、薄的剥离的 h-BN 片层。部分 h-BN 片层非常薄，以至于发生卷曲、褶皱且近乎透明（图 2-11k 中的亮黄色虚线区域）。从图 2-11i-k 中观察到的剥离的 h-BN 的形貌证实了原始 h-BN 粉末被成功剥离成单层与少数层的 h-BN。

图 2-11l 展示了取向结构对剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热性能的影响。依据剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的断面 SEM 图中观察到的 h-BN 的取向情况，我们选取 90°代表垂直方向取向而 0°代表水平方向取向，h-BN 在聚合物基体中的方位角的

统计结果使用分布直方图表示。“P”定义为 h-BN 的方位角为  $0^\circ$  时的数量占总数量的百分数，结果显示大约有 67% 的 h-BN 的方位角是  $0^\circ$ ，表明大部分的 h-BN 在剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料中呈现水平取向排列。

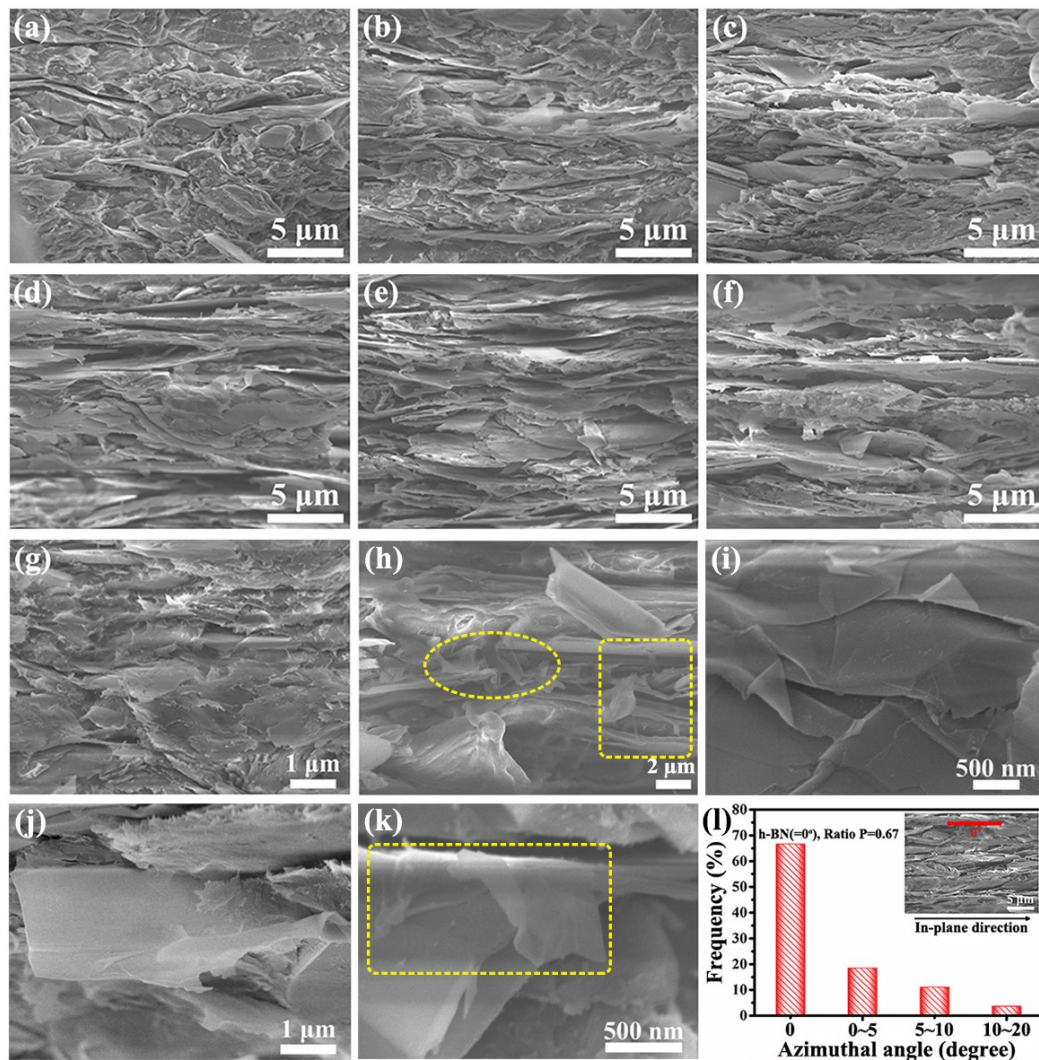


图 2-11 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的断面 SEM 图，h-BN 的含量分别为 (a) 14 wt%、(b) 27 wt%、(c) 40 wt%、(d) 75 wt%、(e) 86 wt%、(f) 94 wt%；(g-k) 放大倍数的 SEM 图；(l) h-BN 的角度统计分布直方图

Figure 2-11 Cross-section SEM images of composites with h-BN contents of (a) 14 wt%, (b) 27 wt%, (c) 40 wt%, (d) 75 wt%, (e) 86 wt%, and (f) 94 wt%. (g-k) Magnified SEM images of composites. (l) Angle distribution of h-BN against in-plane direction

### 2.3.3.3 XRD 分析

图 2-12 展示了 h-BN、剥离的 h-BN@PDA 粉末的 XRD 曲线。从图中可以观察到原始 h-BN 粉末具有清晰的 (002) 与 (100) 衍射峰。剥离的 h-BN@PDA 中的 (002) 与 (004) 衍射峰的强度有轻微增加，主要是因为剥离的 h-BN@PDA 在面内方向有一定程

度地取向<sup>[47]</sup>。而原始的 h-BN 的 XRD 曲线中的 (100)、(101)、(110) 衍射峰在剥离的 h-BN@PDA 中消失, 进一步证实剥离的 h-BN@PDA 发生了取向。此外, 剥离的 h-BN@PDA 的 (002) 衍射峰的半高宽 (0.453) 相比于 h-BN 的半高宽 (0.376) 明显增加, 通过 Scherrer 公式 (2-1), 计算得到 h-BN 的晶粒尺寸变小, 表明 h-BN 在球磨过程中发生了剥离。

$$D=k\lambda(\beta\cos\theta)^{-1} \tag{2-1}$$

式中:

- $D$  —— 晶粒尺寸/nm;
- $k$  —— Scherrer 常数;
- $\lambda$  —— X 射线波长/nm;
- $\beta$  —— 积分半高宽度/rad;
- $\theta$  —— 衍射角。

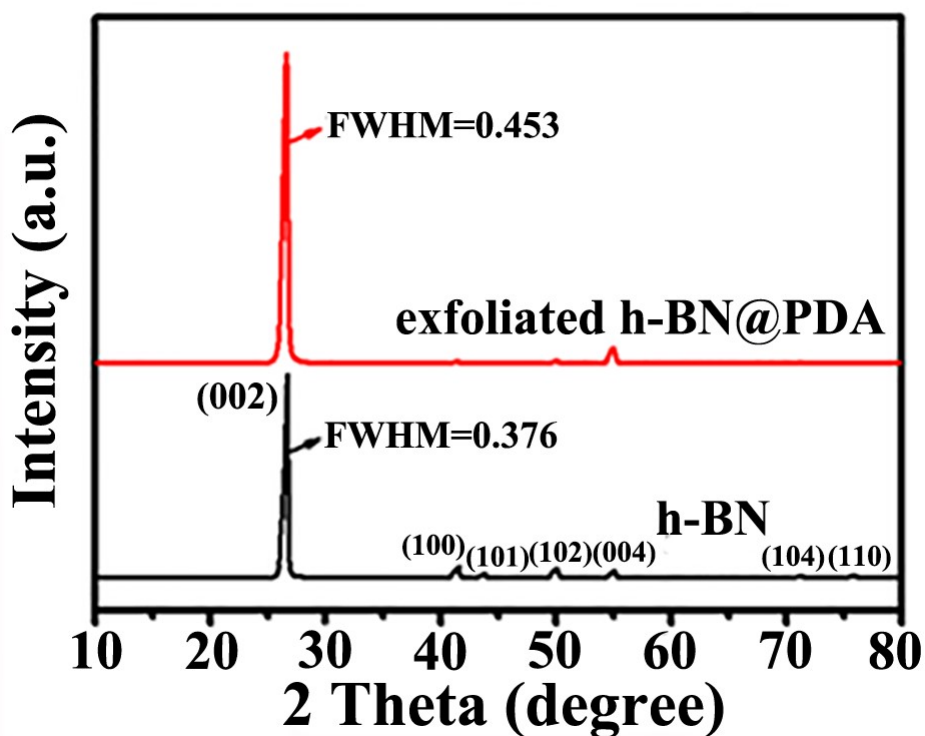


图 2-12 h-BN 和剥离的 h-BN@PDA 的 XRD 曲线

Figure 2-12 XRD curves of h-BN and exfoliated h-BN@PDA

### 2.3.4 导热性能研究

#### 2.3.4.1 导热性能分析

由于 CNC 本身高的结晶度, 热导率相比于传统聚合物要高, 约为 0.5 W/(m·K), 有

利于增加最终复合材料的热导率。图 2-13 展示了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的面内热导率与 h-BN 含量的关系，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的厚度大约是 50  $\mu\text{m}$ 。结果显示剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率随着 h-BN 含量的增加而增加，当 h-BN 的含量为 14 wt%、21 wt%、27 wt%、40 wt%、75 wt%、86 wt%和 94 wt%时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率分别为 7.7 W/(m·K)、7.9 W/(m·K)、9.8 W/(m·K)、15 W/(m·K)、27 W/(m·K)、37 W/(m·K)、40 W/(m·K)。其中，当 h-BN 的含量为 14-21 wt%时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率只有轻微增加，主要是因为复合材料中缺少导热通路<sup>[14,266]</sup>。当 h-BN 的含量增加到 21 wt%与 27 wt%时，复合材料的热导率增加明显（14.8 倍到 18.6 倍增加），当 h-BN 的含量超过 27 wt%时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率的增加趋势类似于线性增加，表明剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热的渗流阈值在 21-27 wt%之间。为了证实制备的剥离的 h-BN@PDA 对 CNC 基体的导热性能改善的优势，我们通过溶液共混法制备了 h-BN 含量为 21 wt%与 40 wt%的 h-BN/CNC 复合材料，并在相同条件下测试了 h-BN/CNC 复合材料的热导率。结果显示，当 h-BN 的含量为 21 wt%与 40 wt%时，h-BN/CNC 复合材料的热导率分别为 4.5 W/(m·K)与 6 W/(m·K)，明显低于相同 h-BN 含量下剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率。

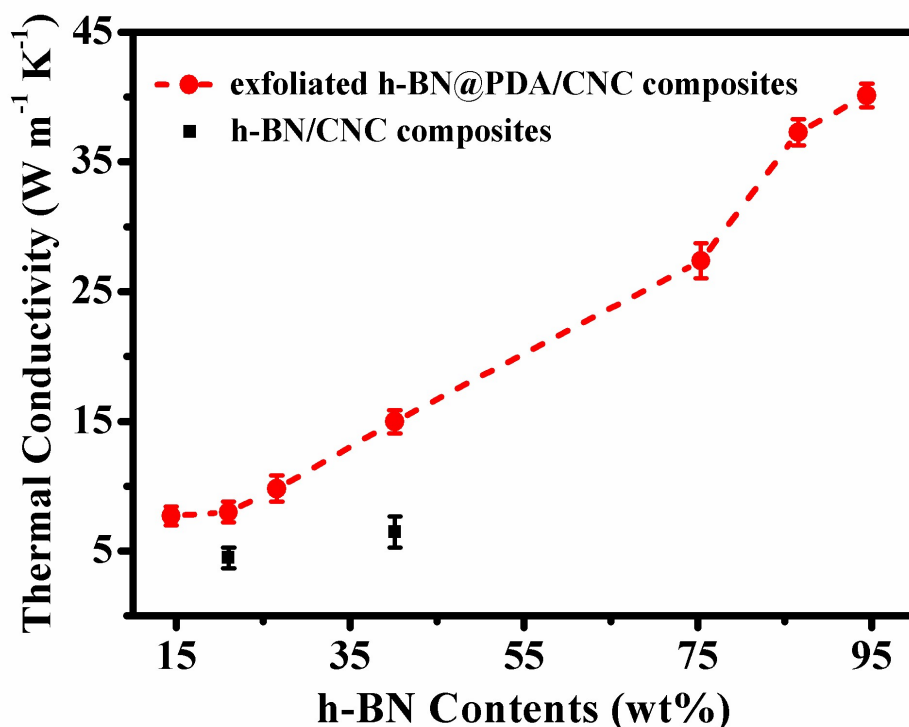


图 2-13 剥离的 h-BN@PDA/CNC 与 h-BN/CNC 复合材料的面内热导率与 h-BN 含量的关系

Figure 2-13 In-plane thermal conductivity variations of exfoliated h-BN@PDA/CNC and h-BN/CNC composites with h-BN contents

图2-14展示了剥离的h-BN@PDA/CNC复合材料的面外热导率与h-BN含量的关系。随着h-BN的含量增加，剥离的h-BN@PDA/CNC复合材料的面外热导率相应增加，当h-BN的含量低于40 wt%时，剥离的h-BN@PDA/CNC复合材料的热导率轻微增加，而当h-BN的含量高于40 wt%时，剥离的h-BN@PDA/CNC复合材料的热导率增加明显。当h-BN的含量为94 wt%时，剥离的h-BN@PDA/CNC复合材料的面外热导率约为4.8 W/(m·K)。

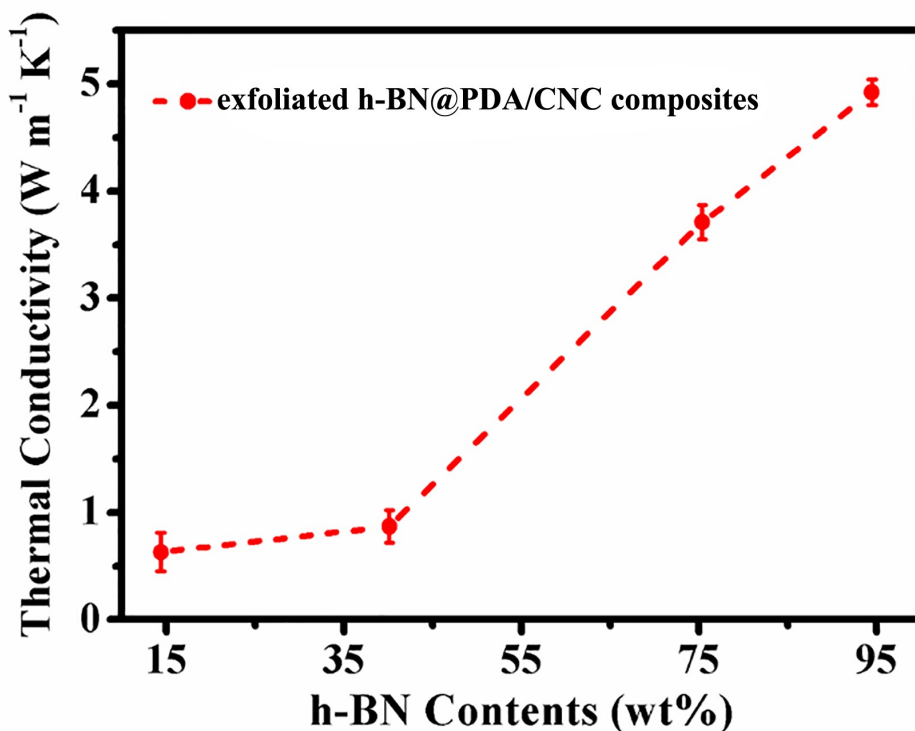


图 2-14 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的面外热导率与 h-BN 含量的关系

Figure 2-14 The out-of-plane thermal conductivity variations of exfoliated h-BN@PDA/CNC composites with h-BN contents

为了探索 CNC 的加入对剥离的 h-BN@PDA 复合材料热导率的影响，我们测试了剥离的 h-BN@PDA 复合材料（h-BN 的含量为 97 wt%）以及加入少量的 CNC 后得到的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料（h-BN 的含量为 94 wt%）的热扩散系数（图 2-15）。结果显示剥离的 h-BN@PDA 复合材料与剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热扩散系数分别为 26.9 mm<sup>2</sup>/s 与 29.3 mm<sup>2</sup>/s，表明加入少量的 CNC 有利于改善剥离的 h-BN@PDA 复合材料的导热性能。

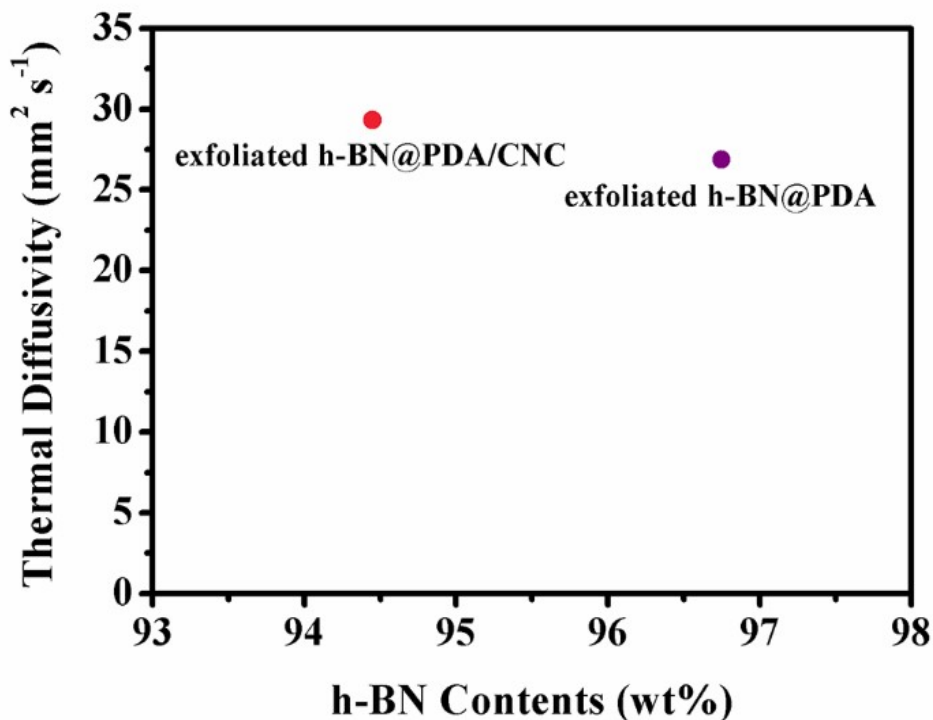


图 2-15 剥离的 h-BN@PDA 与剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热扩散系数

Figure 2-15 Thermal diffusivities of exfoliated h-BN@PDA and exfoliated h-BN@PDA/CNC composites

表 2-1 总结了典型的 h-BN/聚合物复合材料的热导率与制备方法。从表中可以观察到采用真空辅助抽滤的方法制备的 h-BN/聚合物复合材料的热导率普遍高于通过其它方法制备的 h-BN/聚合物复合材料，主要是因为真空辅助抽滤法引起的重力场作用倾向于使更多的 h-BN 发生水平方向的取向，得到更加完美的取向结构。在高的 h-BN 含量时，可以实现 h-BN 在聚合物基体中的取向。已经报道的 h-BN/聚合物复合材料的热导率普遍低于 20 W/(m·K)，不能满足先进电子设备对更高热导率的要求。纯的 BNNS 纸的热导率约为 58 W/(m·K)，但是纯 BNNS 纸的力学性能差，不能弯折，甚至易脆。向 BNNS 中加入 CNF，当 BNNS 的含量为 70 wt%时，CNF/BNNS 复合材料仍然可以弯曲和折叠，拉伸强度约为 66 MPa<sup>[217]</sup>。因此，富含羟基的纤维素有利于 h-BN/聚合物复合材料的导热性能和力学性能的改善。本章中，我们选择 CNC 作为剥离的 h-BN@PDA 的基体，由于剥离的 h-BN@PDA 在 CNC 基体中的良好分散与取向分布结构，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率相比于典型的 h-BN 填充聚合物复合材料的热导率更高，当 h-BN 的含量为 86 wt%，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料仍然可以弯曲。

### 2.3.4.2 导热机理探讨

图 2-16 展示了随着剥离的 h-BN@PDA 含量的增加，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的排布模拟示意图，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热机理可以使用导热通路理论解释。从图中我们观察到剥离的 h-BN@PDA 在 CNC 基体中呈现水平取向排列，

表 2-1 典型的 h-BN/聚合物复合材料的热导率与取向方法

Table 2-1 Thermal conductivity and orientation methods of typical h-BN-filled composites

样品	h-BN 的含量	热导率/ (W/(m·K))	取向方法	参考文献
h-BN/PVA	10 vol%	5.4	流延法	[47]
h-BN/PVB	50 vol%	10.7	流延法	[208]
h-BN/PVA	50 vol%	13.5	流延法	[208]
h-BN/NR	30 vol%	2	震荡剪切	[201]
h-BN/SiR	30 vol%	5.5	震荡剪切	[201]
h-BN/PP	40 vol%	2.1	注塑模塑	[209]
h-BN/SiR	9.14 vol%	0.6	磁场辅助取向	[214]
h-BN/EP	20 vol%	4.7	磁场辅助取向	[212]
h-BN/PVA	6 wt%	6.9	真空辅助抽滤	[198]
h-BN 层状物	100 wt%	20	真空辅助抽滤	[267]
h-BN/CNF	70 wt%	30	真空辅助抽滤	[217]
BNNS 纸	100 wt%	58	真空辅助抽滤	[216]
h-BN@PDA/CNC	94 wt%	40	真空辅助抽滤	本章

当剥离的 h-BN@PDA 的含量较低时，剥离的 h-BN@PDA 片层间被 CNC 基体隔离，彼此没有接触，因此，低的填料含量不足以形成导热链。随着剥离的 h-BN@PDA 的含量增加，剥离的 h-BN@PDA 片层间的距离减小，逐渐发生接触，开始形成导热链。进一步增加剥离的 h-BN@PDA 的含量，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料形成一种层状排列的、紧密堆积的结构，进而构建密实的导热网络。此时，声子在剥离的 h-BN@PDA 片层间迅速传播，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热性能良好。由于使用的是剥离的 h-BN，相比于原始 h-BN 粉末，在较低 h-BN 含量下，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料可以形成更多的导热网络，有利于剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热性能的改善。此外，使用 PDA 对剥离的 h-BN 进行修饰可以改善剥离的 h-BN 与 CNC 间的结合力，减小剥离的 h-BN 与 CNC 间的界面热阻，进而改善剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的导热性能。

PDA 几乎可以粘附到所有有机无机基底上，应用十分广泛。但是，使用多巴胺化学也存在一些缺陷，主要表现在以下三个方面：（1）自聚合的多巴胺的沉积速率非常低，沉积时间冗长，单次沉积只能构建厚度有限的 PDA 沉积层，降低了使用多巴胺化学制备复合材料的整体效率；（2）多巴胺的自聚合过程中易形成纳米/微米聚集体，且部分 PDA 分子不是靠共价键连接，而是由小分子聚合物通过分子间作用力结合形成，这些特征使得 PDA 更难以存在均一致密的有序晶体结构，声子在传递过程中发生较多散射，界面热阻增加；（3）由于 PDA 具有出色的粘附能力，可以完全包覆 h-BN，但是 PDA 包覆量过多，会影响 h-BN 相互间搭接形成导热链，在热量传递过程中发生较多声子散

射，界面热阻增加，影响了复合材料的热导率。因此，合适的 PDA 包覆厚度对复合材料的热导率有利。

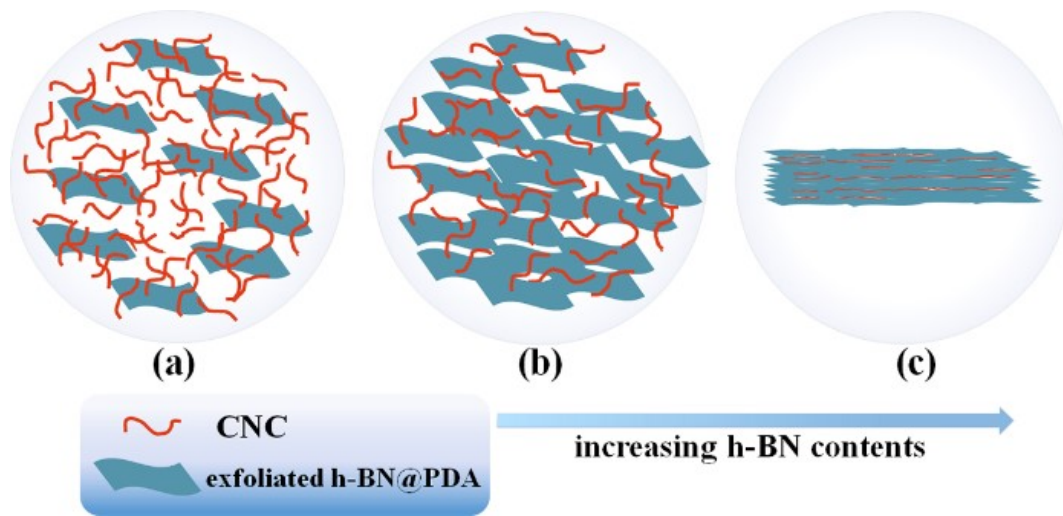


图 2-16 随着剥离的 h-BN@PDA 的含量增加，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的模型结构示意图：  
(a) 剥离的 h-BN@PDA 片层间被 CNC 基体隔离开；(b) 剥离的 h-BN@PDA 片层间开始发生接触；  
(c) 剥离的 h-BN@PDA 形成密实的导热网络

Figure 2-16 Schematic models of exfoliated h-BN@PDA/CNC composites with the increase addition of filler contents. (a) Exfoliated h-BN@PDA dispersed in CNC at intervals. (b) Exfoliated h-BN@PDA began to overlap. (c) The thermally conductive paths were completed

### 2.3.5 力学性能研究

图 2-17 展示了 h-BN 的含量为 86 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料在弯曲条件下的光学图片。将剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料弯曲一定角度，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料表面光滑，没有出现任何裂痕，表明剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料具有优异的柔性。



图 2-17 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的弯曲图片

Figure 2-17 A photograph of exfoliated h-BN@PDA/CNC composite when folded

### 2.3.6 应用模拟

图 2-18 展示了剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的红外热成像图片。为了保证比较的准确性，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料被裁剪成相同形状大小，测试时放置到同一个 LED 灯上的同一个位置，放置 30 min 以保证设置点的温度达到稳定状态用于比较。当 h-BN 的含量为 14 wt%、40 wt%、75 wt%、94 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的稳态温度分别为 48.6 °C、48 °C、47 °C、44.5 °C，表明当 h-BN 的含量增加时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的散热效果更好，主要是因为相应的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率更高，热消散能力更强。

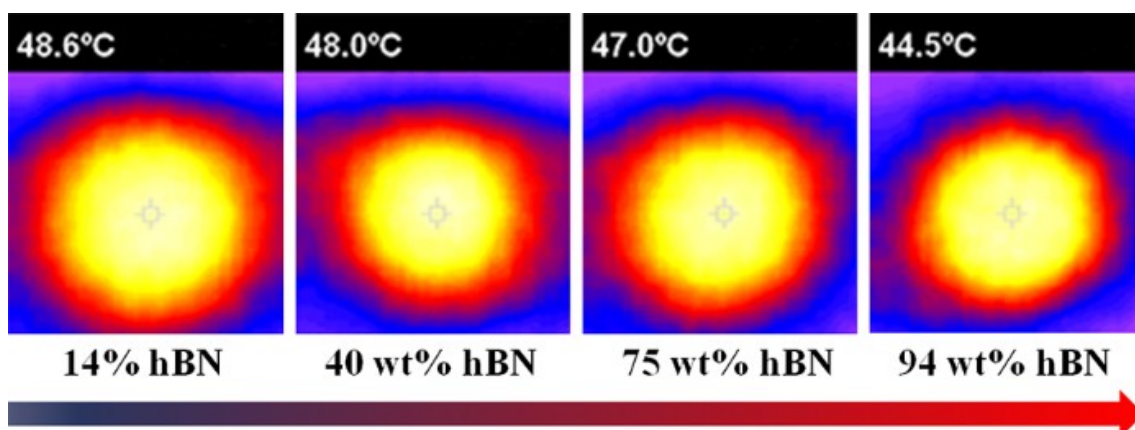


图 2-18 剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的红外热成像图

Figure 2-18 Infrared thermal images of exfoliated h-BN@PDA/CNC composites

## 2.4 本章小结

本章使用球磨法实现 h-BN 的一步剥离与修饰，形成剥离的 h-BN@PDA，这种方法新颖、高效、操作简单。剥离的 h-BN 的层数低于 20 层，PDA 的包覆量约为 3 wt%。通过控制剥离的 h-BN@PDA 与 CNC 的投料比例，可以制备多种 h-BN 含量的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。制备的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率随着 h-BN 含量的增加而增加，当 h-BN 的含量为 94 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率约为 40 W/(m·K)。当 h-BN 的含量为 86 wt% 时，剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料仍然可以弯曲。将剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料应用于 LED 灯散热，表现出了优异的散热性能。这种剥离与修饰二维片状填料的方法用于改善填料与聚合物基体的界面非常简便、高效，对于制备高性能热管理材料有极大价值。

## 第3章 氮化硼/聚氨酯复合膜

### 3.1 引言

基于使用剥离的 h-BN 制备复合材料可在较低填料含量下实现更多导热通路的构建,对改善 h-BN/聚合物复合材料的导热性能有优势,但是从成本、工艺、填料本身热导率等角度综合考虑,对于制备高填料含量的复合材料没有优势。11 层的 h-BN 的热导率为  $360 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,而热解 h-BN 粉体热导率为  $390 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[268-270]</sup>。与此同时,在 h-BN 表面的修饰剂固有的一些缺陷,对于不同填料含量下的复合材料的综合热导率的影响还有待探究。因此,我们围绕着 h-BN 粉体/聚合物复合材料的制备开展了以下研究。

高能量密度的电子设备和可穿戴设备如智能手机、触控屏版、LED 等在运行中会产生大量的热量<sup>[1-3]</sup>。如果这些热量不能及时散出,非均匀的热扩散会导致芯片中部分区域过热,从而影响了设备的性能、可靠性和综合寿命<sup>[271,272]</sup>。因此,发展高效的散热片至关重要,这些散热片需满足:(1)尺寸应能适应设备的大小;(2)在热力学压缩下仍能很好地工作;(3)具有很高的面内热导率。以解决热量在设备基面上的传输过程中造成的特定部位的过热问题<sup>[273-277]</sup>。由于石墨烯和 CNT 具有极高的热导率和轻质,使其在高导热复合材料领域具有很大的应用价值<sup>[63,233,235]</sup>。仅加入少量的石墨烯或者 CNT,复合材料的导热性能可以得到极大的改善<sup>[233,234,278]</sup>。然而,这样不可避免地会使目标复合材料导电,不适用于对绝缘性能要求严格的设备。到目前为止,柔性绝缘复合膜很少被报道,传统的柔性绝缘复合膜的热导率低于  $5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,很难满足复合材料对更高热导率的需求<sup>[10-13]</sup>。因此,发展高导热、柔性且绝缘的复合膜变得非常重要。

近年来,许多无机陶瓷材料比如  $\text{AlN}$ <sup>[29,31]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[26,241]</sup>、 $\text{BN}$ <sup>[10,11,267]</sup> 由于其本身的高热导率和电绝缘性能被加入到聚合物基体中用于改善复合材料的导热性能。通常,为了增加聚合物基复合材料的热导率需要使用很高的陶瓷填料含量(通常高于 50 wt%)<sup>[198,279,280]</sup>。例如:AlN 含量为 74 vol% 时,得到的 EP 复合材料的热导率为  $8.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[280]</sup>。然而,在复合材料中填料含量过高会牺牲该复合材料的机械性能。在一个低的填料含量下,复合材料表现出了优异的柔性<sup>[281,282]</sup>。例如:Koratkar 等<sup>[281]</sup>报道石墨烯填充纳米复合材料在纳米填料含量为  $0.1\pm 0.002 \text{ wt}\%$  时,相比于纯 EP,杨氏模量高出 31%。然而,低的填料含量不易在聚合物基体中搭接形成连续的导热通路,制备的复合材料的热导率很低<sup>[246,283]</sup>。因此,在复合材料中实现高热导率同时保持柔性成为一个极大的挑战。

h-BN,由于高热导率、低密度、宽带隙,适用于作为高性能的导热绝缘散热片的填充组分<sup>[267]</sup>。纯的 BNNS 纸有超高的热导率。例如:Lin 等<sup>[216]</sup>抽滤 BNNS-OH 溶液制备纯 BNNS 纸,BNNS 纸的面内热导率为  $51.1 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,经过退火去羟基后,BNNS 纸的热导率会提高 14%。但是,退火后的 BNNS 纸是刚性的,甚至易脆,不适于进一步的处

理或者实际应用。最近,受到“贝壳”结构的启发,研究者们发展了许多不同的类“人造贝壳”的复合纸。在这个结构中,二维片状填料在聚合物基体中呈现高度水平取向排列,类似于砌墙的“砖头”,而聚合物作为“泥浆”粘结二维片状填料<sup>[284,285]</sup>。通常,在这个复合结构中,填料的含量需要高于 90 wt%,与聚合物基体构成的类“砖头-水泥”结构是复合材料表现出优异的力学性能的关键。与此同时,高的填料含量与取向结构有利于填料在聚合物基体中沿着水平方向搭建导热网络,增加复合材料的热导率<sup>[286]</sup>。例如:Wong 等<sup>[198]</sup>制备类“人造贝壳”的 BNNS/PVA 复合膜,修饰的 BNNS 和 PVA 的混合分散液经过真空辅助抽滤得到 BNNS/PVA 复合物,除去溶剂后制备得到 BNNS/PVA 复合膜。BNNS 在 PVA 基体中呈现水平方向取向排布,长链的 PVA 分子通过与 BNNS 表面的修饰试剂发生氢键作用而桥联 BNNS。由于 BNNS 在 PVA 基体中的高度取向结构和超高的填料含量,BNNS/PVA 复合材料表现出出色的热导率。当 BNNS 的含量为 94 wt%时,BNNS/PVA 复合材料的热导率约为 6.9 W/(m·K),并且表现出优异的力学性质,拉伸强度约为 125.2 MPa,韧性为 2.37 MJ/m<sup>3</sup>。

溶液共混是一种可精确调控填料含量的方法,传统使用的分散手段是磁力搅拌、搅拌桨搅拌等。最近,球磨过程被发现是一种出色的分散手段<sup>[287,288]</sup>。因此,我们使用球磨过程实现混合组分的分散。另一方面,为了获得高的热导率,需要使用高的填料含量,而在高填料含量下的取向手段通常是真空辅助抽滤法<sup>[44,216]</sup>。但是抽滤过程中聚合物易透过抽滤膜,h-BN 的含量不可控制,且抽滤过程非常耗时。此外,采用抽滤后浸泡的方式,h-BN 的取向分布会受到影响。因此,为了获得填料含量与取向分布可控的 h-BN/聚合物复合材料,发展新颖的、简便的、更可控的方法还有待发掘。

本章中,我们将 h-BN 在 TPU 的 DMF 溶液中球磨,得到 h-BN/TPU 分散液,在乙醇中共沉淀后获得 h-BN/TPU 絮凝固体。接着,我们使用热压诱导取向技术制备了 h-BN/TPU 复合膜。h-BN/TPU 复合膜中的 h-BN 呈现水平取向排列,通过在 h-BN 片层间的空隙填充少量的弹性体材料,我们可以得到柔性复合膜。为了达到这种柔性,传统的聚合物基复合材料需要的填料含量低于 40 wt%。由于我们的 h-BN/TPU 复合膜中的填料含量较高,复合膜的导热性能得到极大改善,同时当 h-BN 的含量为 80 wt%时,复合膜仍然表现出优异的柔性。此外,这种设计理念可以应用于二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)等。使用我们的方法,有望制备先进的冷却电子设备用的散热片。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 原料

- (1) h-BN,片径为 10-30 μm,纯度是 99.5%以上,丹东日进科技有限公司生产;
- (2) TPU,牌号是 1180A10, BASF 生产,德国;

其它化学试剂购于国药集团化学试剂有限公司,所有化学试剂为分析纯,没有做前处理,直接使用。

### 3.2.2 实验样品的制备

#### 3.2.2.1 h-BN/TPU 复合膜的制备

典型的 h-BN 含量为 40 wt% 的 h-BN/TPU 复合膜的制备过程如下：首先，10 g 干燥的 TPU 加入到 40 g 的 DMF 中，在 80 °C 下搅拌 4 h 得到 TPU 含量为 20 wt% 的溶液。接着，向该溶液中加入 6.67 g 干燥的 h-BN 粉末，搅拌均匀后得到 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/TPU 混合分散液，将该分散液倒入 250 mL 的球磨罐中，加入 260 g 的玛瑙球磨珠（直径包含 4 mm、6 mm、8 mm 和 10 mm），在行星式球磨机中室温下连续球磨 24 h，转速为 400 rpm。球磨珠在运行过程中会对 h-BN 产生剪切力和压缩力，增加 h-BN 在 TPU 溶液中的分散性，从而得到混合均匀的 h-BN/TPU 分散液。随后将该分散液倒入大量的乙醇中，经过共沉淀以及静置分离得到絮凝的 h-BN/TPU 固体混合物。接着，在真空烘箱中 50 °C 下干燥，直到没有再发生质量变化，得到干燥的 h-BN/TPU 固体混合物。在平板热压机中使用 0.2 mm 厚的黄铜片作为垫片，在 150 °C 的温度、10 MPa 的压力下热压 h-BN/TPU 固体混合物，得到厚度大约为 0.2 mm 的 h-BN/TPU 复合膜。

h-BN/TPU 复合膜的详细制备过程如图 3-1a 所示，制备方法联用了球磨过程与热压处理。在液相球磨后，混合组分分散良好，得到稳定的 h-BN/TPU 混合分散液，将该分散液在室温下静置，数星期没有明显沉降，表现出出色的稳定性。这种分散良好的且保持稳定的溶液有利于制备均匀的、没有缺陷的且自支撑的 h-BN/TPU 复合膜。在乙醇中的共沉淀实现了对 DMF 的移除，得到 h-BN/TPU 的絮凝固体，热压后得到填料良好分散的 h-BN/TPU 复合膜。通过调控 h-BN 的加入量，我们制备不同 h-BN 含量的 h-BN/TPU 复合膜。

#### 3.2.2.2 导热性能测试

导热性能的测试方法详见 2.2.2.3 节。

### 3.2.3 表征

FT-IR: Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10, 反射模式, 波数范围: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次;

SEM: Hitachi S-4800, 日立, 加速电压是 5kV;

SEM: Quanta 400 FEG, FEI, 美国;

EDS: APOLLO 10SDD, 与 SEM (Quanta 250 FEG, FEI, USA) 联用;

TGA: TG 209 F1 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司, 升温速率为 10 °C/ min, 气体氛围为空气, 气体流量为 20 mL/s, 温度区间为室温-800 °C;

DSC: 200 F3, 德国 NETZSCH 公司;

LFA: LFA 447, 德国 NETZSCH 公司;

红外热成像仪: A325sc 红外数码相机。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 h-BN/TPU 复合膜的制备

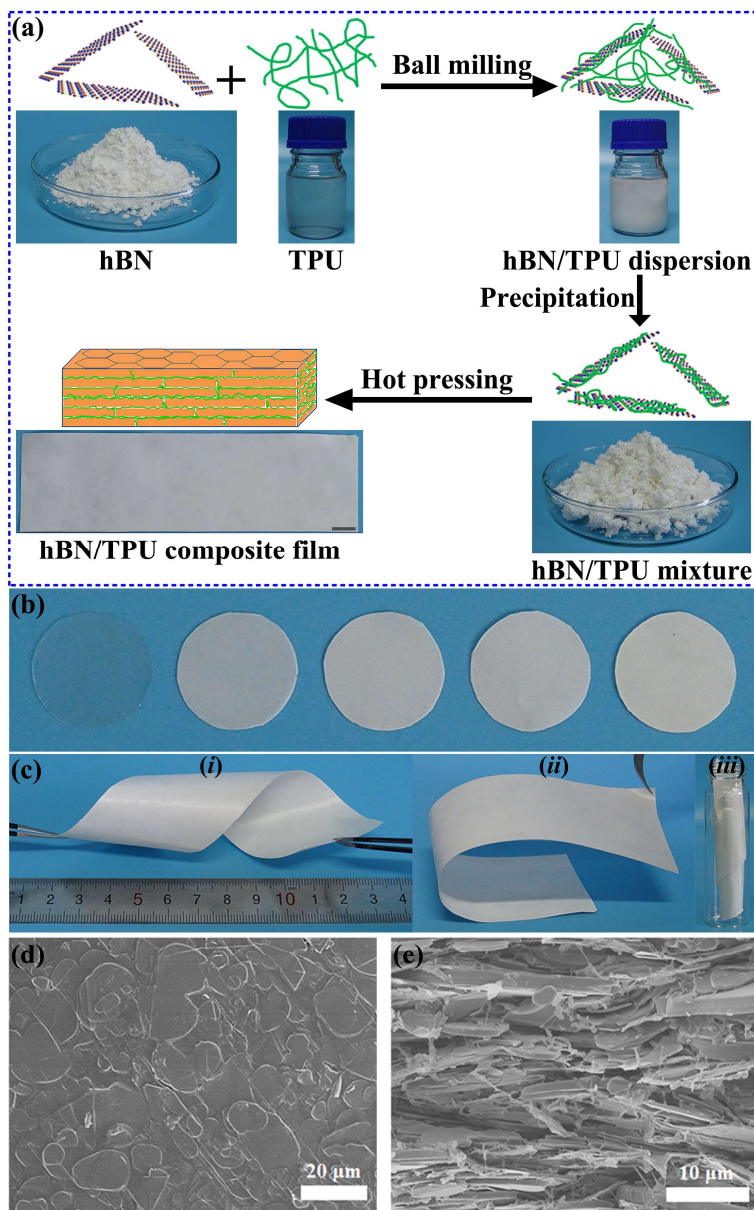


图 3-1 (a) h-BN/TPU 复合膜的制备过程示意图；(b) 不同填料含量下（从左到右依次为 0 wt%、40 wt%、60 wt%、80 wt%、95 wt%）的 h-BN/TPU 复合膜的光学图片；(c) h-BN 的含量为 80 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的光学图片：(i) 扭转、(ii) 弯曲、(iii) 压缩；h-BN 的含量为 80 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的表面 (d) 和断面 (e) SEM 图；在 (a) 图中的标尺是 1 cm

Figure 3-1 (a) Fabrication of h-BN/TPU composite films. (b) Photographs of h-BN/TPU composites with different h-BN contents (from left to right: 0 wt%, 40 wt%, 60 wt%, 80 wt%, and 95 wt%). (c) Photographs of flexible 80 wt% h-BN/TPU composite film when twisted (i), folded (ii), and squeezed (iii). Typical surface morphology (d) and cross-sectional morphology (e) of 80 wt% h-BN/TPU composite film. Scale bar in (a) is 1 cm



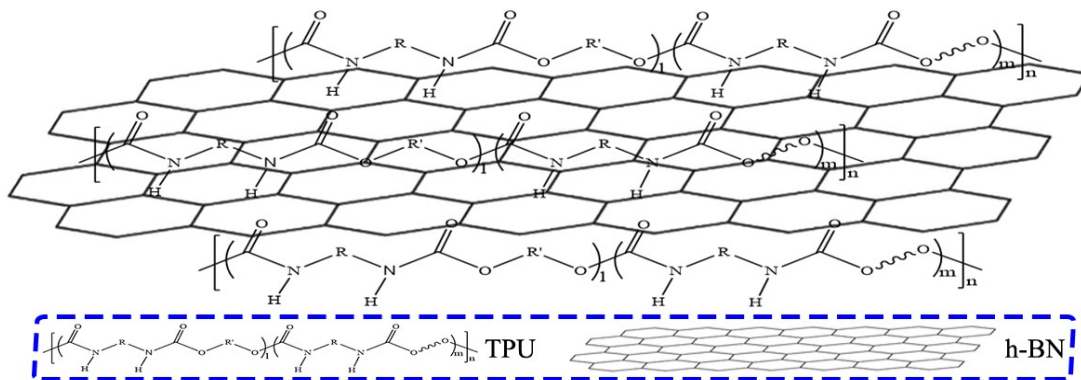


图 3-3 h-BN/TPU 复合膜的结构示意图  
Figure 3-3 Schematic of h-BN/TPU composite film

### 3.3.2.1 FT-IR 分析

图 3-4 展示了 h-BN、TPU 和 h-BN/TPU 复合膜的红外图谱。纯 TPU 膜的红外图谱中， $3324\text{ cm}^{-1}$  归于 N-H 的伸缩振动峰， $2943\text{ cm}^{-1}$  与  $2858\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{-CH}_2\text{-}$  的伸缩振动峰， $1730\text{ cm}^{-1}$  与  $1700\text{ cm}^{-1}$  分别为  $\text{-C=O}$  与  $\text{H-C=O}$  的特征峰， $1074\text{ cm}^{-1}$  为 C-O-C 的伸缩振动峰。与 h-BN 复合后，在  $3324\text{ cm}^{-1}$  处的 N-H 的振动峰向低波数方向移动，发生红移，移到  $3305\text{ cm}^{-1}$ ，表明 h-BN 与 TPU 中的 N-H 之间形成了氢键，可能是因为 h-BN 在球磨过程中引入了极性基团<sup>[114]</sup>。因此，h-BN/TPU 复合膜中的 h-BN 填料与 TPU 基体间存在较强的界面作用力，这有利于 h-BN/TPU 复合膜的导热和力学性能。同时，由于 h-BN 的存在，在 h-BN/TPU 复合膜中新增了 h-BN 的特征峰 ( $1370\text{ cm}^{-1}$ )。

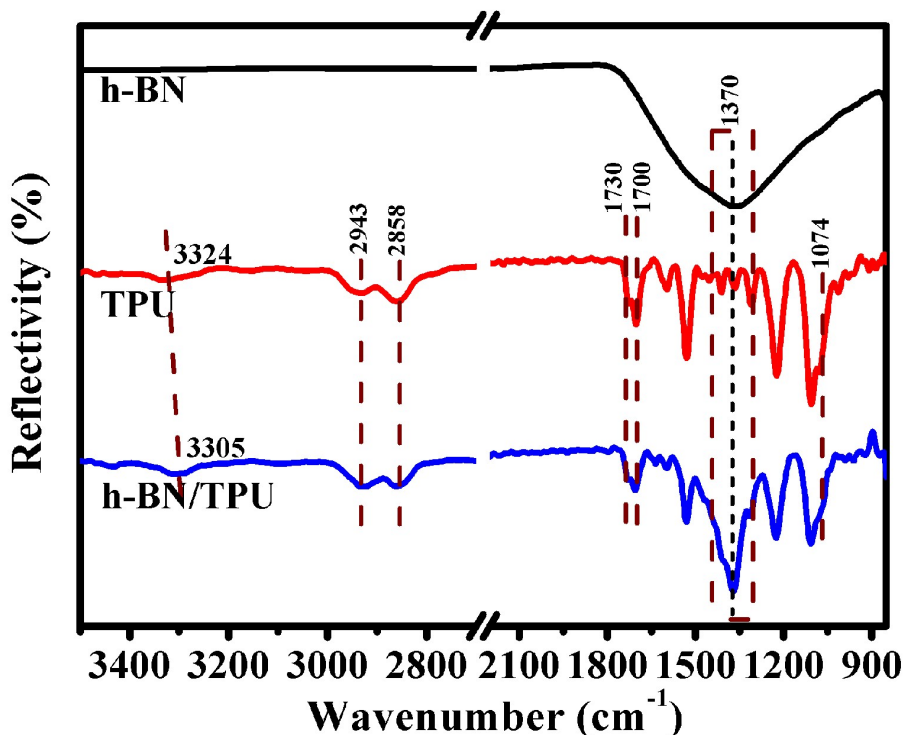


图 3-4 h-BN、TPU、h-BN/TPU 复合膜的红外图谱  
Figure 3-4 FT-IR spectrums of h-BN, TPU and h-BN/TPU composite film

### 3.3.2.2 TGA 分析

h-BN 在 h-BN/TPU 复合膜中的含量通过 TGA 测试得到 (图 3-5)。TPU 发生三个阶段的失重, 第一个阶段在 270-370 °C, 归因于 TPU 中软链段的降解, 第二个阶段在 370-500 °C, 归因于 TPU 中硬链段的降解, 第三个阶段发生在 500-700 °C, 归因于残余碳的降解<sup>[289,290]</sup>。因为 h-BN/TPU 复合膜的组分是 h-BN 和 TPU, h-BN 能在空气中耐高温(850 °C)<sup>[86]</sup>, 而 TPU 在此条件下会完全裂解挥发, 所以我们选取在 800 °C 时 h-BN/TPU 复合膜的残余失重来计算 h-BN 的含量。通过这种计算方式, 我们从测试结果中得出 h-BN 的含量依次为 10 wt%、20 wt%、30 wt%、40 wt%、50 wt%、60 wt%、70 wt%、80 wt%、90 wt%、95 wt%, 该测试结果与我们的实验设计含量是一致的, 表明在实验过程中 h-BN 与 TPU 均没有发生明显的质量损失。联合球磨过程与热压处理技术制备复合材料的方法, 填料的含量可以实现精确的调控。

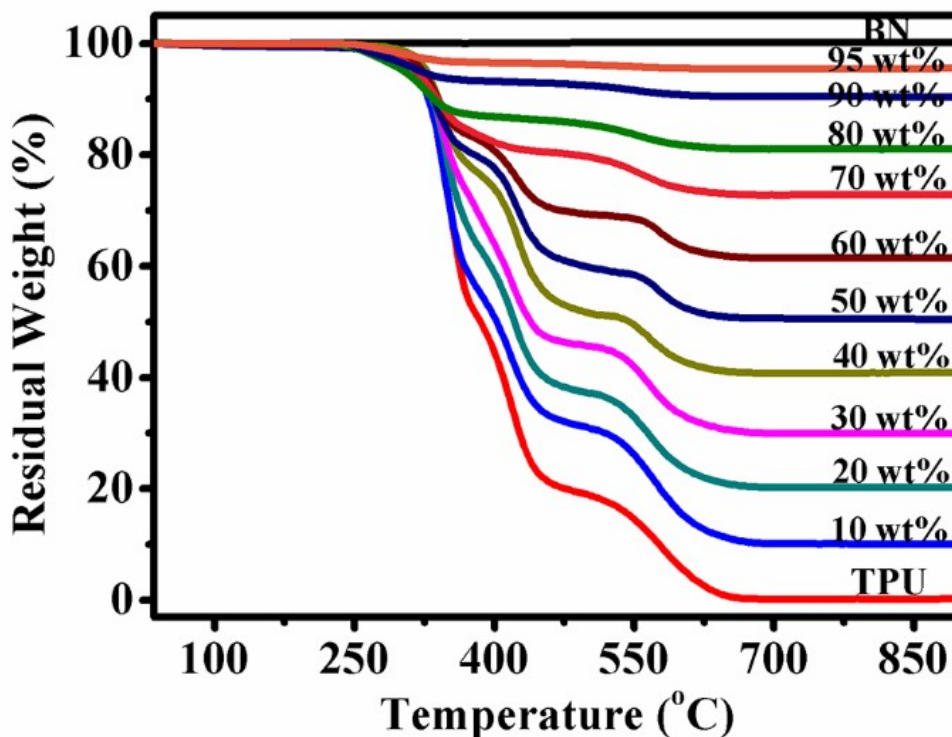


图 3-5 h-BN/TPU 复合膜的 TGA 曲线

Figure 3-5 TGA curves of h-BN/TPU composite films

### 3.3.2.3 SEM 分析

h-BN/TPU 分散液在乙醇中共沉淀后形成的絮凝固体的 SEM 如图 3-6a-l 所示。当填料含量低于 40 wt% 时, 在 h-BN/TPU 絮凝固体中没有观察到明显的片层结构填料, 主要是聚合物将填料包裹 (图 3-6a-e)。当填料含量达到 50 wt% 时, 可以看到明显的片状结构填料, 这个片状结构材料是 h-BN (图 3-6f)。继续增加 h-BN 的含量, 可以观察到明

显增加的片状结构填料，当 h-BN 的含量增加到 70 wt%，h-BN 的结构清晰可见，而且含量很大（图 3-6h）。即使 h-BN 的含量达到 80 wt%，我们可以在 h-BN 片状填料表面观察到聚合物均匀连续包覆，这可以通过 h-BN 的含量为 80 wt% 时，h-BN/TPU 复合材料的放大倍数的 SEM 图中观察得到（图 3-6l）。这些聚合物的存在对最终 h-BN/TPU 复合膜的柔性至关重要。

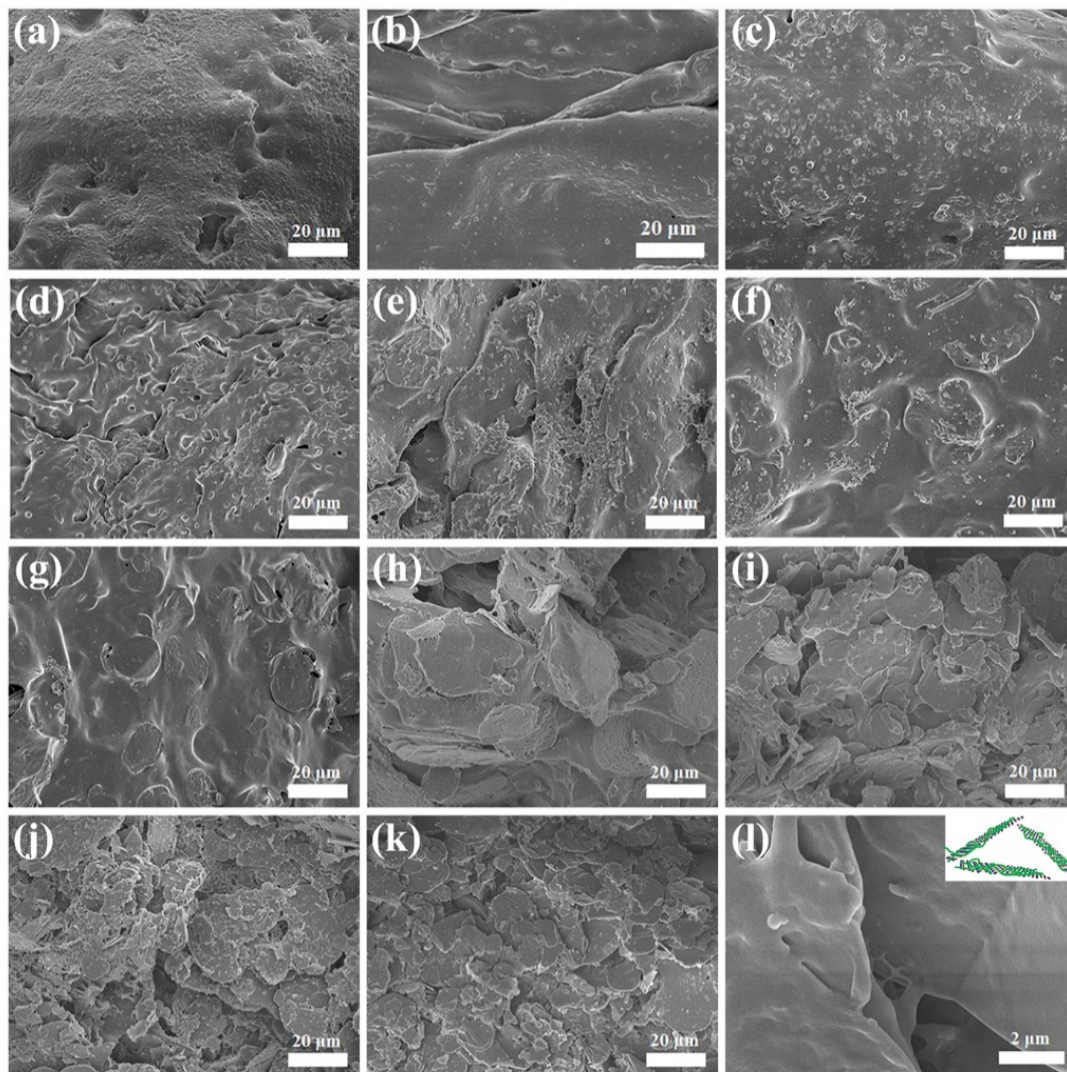


图 3-6 h-BN/TPU 絮凝固体的 SEM 图，h-BN 的含量分别为 (a) 0 wt%、(b) 10 wt%、(c) 20 wt%、(d) 30 wt%、(e) 40 wt%、(f) 50 wt%、(g) 60 wt%、(h) 70 wt%、(i、l) 80 wt%、(j) 90 wt%、(k) 95 wt%

Figure 3-6 SEM images of h-BN/TPU coagulated solids with h-BN loadings of (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%, (e) 40 wt%, (f) 50 wt%, (g) 60 wt%, (h) 70 wt%, (i, l) 80 wt%, (j) 90 wt%, and (k) 95 wt%

如图 3-7(a-o)所示，h-BN/TPU 的絮凝固体经过高温热压成型后，h-BN 在 h-BN/TPU

复合膜中呈现水平取向排列。对 h-BN/TPU 复合膜施加高压处理会使其结构更加致密，从而形成堆积紧密、排列有序的结构。弹性体聚合物在高温过程中也会产生方向性地流动<sup>[291]</sup>。如图 3-7 (e、f)，当 h-BN 的含量为 40 wt% 时，从 h-BN/TPU 复合膜的断面 SEM 图中观察到 h-BN 片状填料被聚合物隔离，相互间没有接触，没有形成导热链。但是当 h-BN 的含量增加到 60 wt% 和 80 wt% 时，h-BN 片在水平方向开始搭接，形成连续的导热链，h-BN 在纵向方向则形成一种层状结构（图 3-7h、i、k、l）。h-BN/TPU 复合膜的表面结构如图 3-7a、d、g、j 所示。纯 TPU 膜的表面光滑（图 3-7a），当加入 40 wt% 的 h-BN 到 TPU 基体中，有少量的条带状 h-BN/TPU 复合物在 h-BN/TPU 复合膜的表面存在（图 3-7d）。当 h-BN 的含量增加到 60 wt% 时，条带状的 h-BN/TPU 复合物的含量增加（图 3-7g）。这些裸露在 h-BN/TPU 复合膜外面的 h-BN/TPU 复合物是由 h-BN 以及表面包覆的聚合物的混合物组成。这种现象表明 h-BN 与 TPU 基体间存在强烈的界面作用<sup>[292]</sup>，这种界面作用有利于降低填料与基体间的界面热阻，从而增加复合膜的热导率。当 h-BN 的含量为 80 wt% 时，大量的 h-BN 片平铺在 h-BN/TPU 复合膜的表面，聚合物在 h-BN 表面和片层间无缝连接，这主要是高温热压过程使 TPU 在 h-BN 片层间流动后融合到一起（图 3-7j），这也是 h-BN/TPU 复合膜表现出优异柔性的原因（图 3-1c）。

通过控制球磨溶液的浓度和 h-BN 的添加量，可以制备得到高 h-BN 含量的 h-BN/TPU 复合膜。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的结构类似于“贝壳”（图 3-7n、o），这种结构主要是热压诱导形成的取向结构。传统的制备类“贝壳”结构的方法是真空辅助抽滤法<sup>[266]</sup>。然而，到目前为止，通过抽滤法制备的复合材料的热导率最高可以达到  $29.8 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[279]</sup>，不能满足先进电子设备对更高导热性能的要求。此外，由于聚合物易透过抽滤膜，使用真空辅助抽滤法不能精确调控 h-BN 的含量；抽滤过程缓慢耗时，有时长达数周；采用抽滤后浸泡的方式制备复合膜时，h-BN 在复合膜中的排布受到影响。这些缺陷使得抽滤成膜法目前不能满足实际应用的要求。然而，联合球磨过程与热压处理实现了复合膜中填料含量与排布可控，且制备周期短。这些明显的优势使得该方法有望应用于实际生产中。这种类“贝壳”结构的 h-BN/TPU 复合膜中 h-BN 的层状结构排列有利于热量在水平方向的有效传递，h-BN 片层间填充的聚合物可以有效地粘结 h-BN，从而形成自支撑的 h-BN/TPU 复合膜。

为了进一步证实我们在 h-BN/TPU 复合膜中观察到的形貌，我们补充了其它 h-BN 含量下的 h-BN/TPU 复合膜的断面 SEM 图。如图 3-8 所示，当 h-BN 的含量为 10 wt%、20 wt%、30 wt%、50 wt%、70 wt%、90 wt% 时，h-BN 在 TPU 基体中呈现水平取向排列，与上述观察到的现象类似，当 h-BN 的含量低于 30 wt% 时，h-BN 片层相互间被聚合物隔离，没有搭接（图 3-8a-c）。而当 h-BN 的含量增加到 50 wt% 以上，h-BN 片层间相互接触（图 3-8d-f），当 h-BN 的含量为 90 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的结构类似于“贝壳”结构（图 3-8f）。这些 h-BN 含量的 h-BN/TPU 复合膜的 SEM 图补充了上述的填料

含量范围，进一步证实了联合球磨过程与热压处理可实现任意 h-BN 含量下 h-BN/TPU 复合膜中的 h-BN 在水平方向的取向。

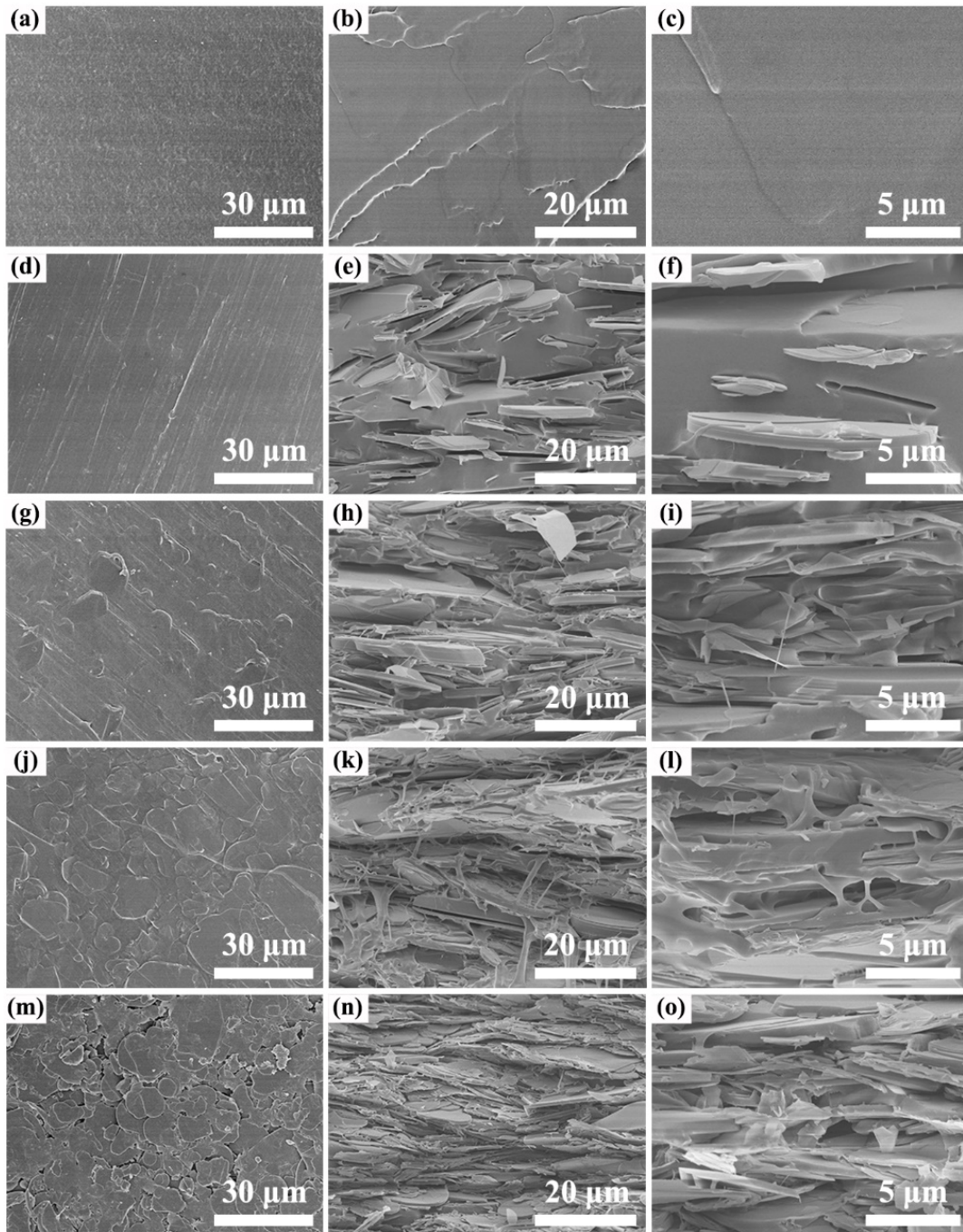


图 3-7 h-BN/TPU 复合膜的 SEM 图片：(a-c) TPU 膜；(d-f) 40 wt% h-BN/TPU 复合膜；(g-i) 60 wt% h-BN/TPU 复合膜；(j-l) 80 wt% h-BN/TPU 复合膜；(m-o) 95 wt% h-BN/TPU 复合膜；a、d、g、j、m：表面形貌；b、c、e、f、h、i、k、l、n、o：断面形貌

Figure 3-7 SEM images of (a-c) TPU, (d-f) 40 wt%, (g-i) 60 wt%, (j-l) 80 wt%, (m-o) 95 wt% h-BN/TPU composite films. a, d, g, j, m: surface morphologies; b, c, e, f, h, i, k, l, n, o: cross-sectional morphologies

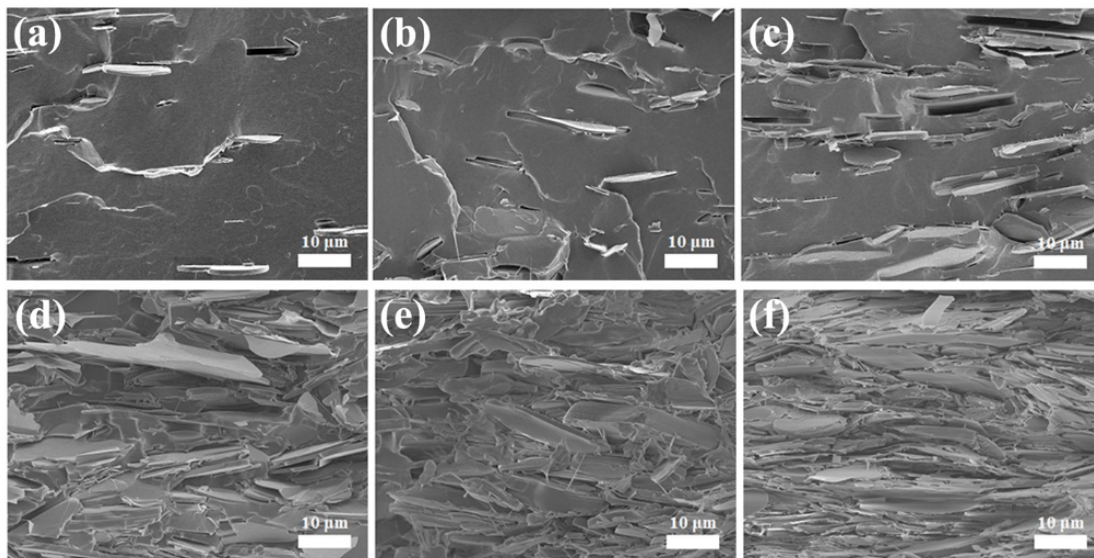


图 3-8 h-BN/TPU 复合膜的断面 SEM 图片，其中 h-BN 的含量分别为 (a) 10 wt%、(b) 20 wt%、(c) 30 wt%、(d) 50 wt%、(e) 70 wt%、(f) 90 wt%

Figure 3-8 Cross-sectional SEM images of h-BN/TPU composite films with h-BN loadings of (a) 10 wt%, (b) 20 wt%, (c) 30 wt%, (d) 50 wt%, (e) 70 wt%, and (f) 90 wt%

#### 3.3.2.4 EDS 分析

为了进一步探究聚合物在 h-BN/TPU 复合膜中的分布情况，我们使用 EDS 面扫来观测 h-BN/TPU 复合膜中的元素分布。h-BN/TPU 复合膜的表面和断面的 EDS 扫描结果如图 3-9 所示，结果显示 B、N、C、O 等元素在复合膜中分布均匀，将四个元素进行叠加，可以发现 C、O 元素与 B、N 元素重合良好，B、N 元素的主要来源是 h-BN，而 C、O 元素的主要来源是 TPU，因此，TPU 在 h-BN 的表面分布均匀。这对于实现 TPU 在 h-BN 片层间的粘结非常重要。

#### 3.3.3 导热性能研究

##### 3.3.3.1 导热性能分析

图 3-10a-d 展示了 h-BN/TPU 复合膜的热扩散系数、热导率、热导率增加率。纯 TPU 膜的热导率为  $0.19 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，加入 h-BN 后，TPU 复合膜的面内热导率增加（图 3-10a、b）。当 h-BN 的含量为 10 wt% 与 30 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的面内热导率分别为  $3.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  和  $3.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，相比于纯 TPU 膜分别增加了 16 倍和 18 倍，表明 h-BN/TPU 复合膜的热导率在这个 h-BN 的含量范围内只有轻微增加。这主要是因为 h-BN/TPU 复合膜中的 h-BN 在这个含量范围内相互间没有搭接，缺少由高热导率的 h-BN 搭接形成的导热通路<sup>[14,266,277]</sup>。但是，当 h-BN 的含量为 40 wt% 和 90 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的热导率分别为  $5.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  与  $45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，相比于纯 TPU 膜分别增加了 26 与 236 倍，

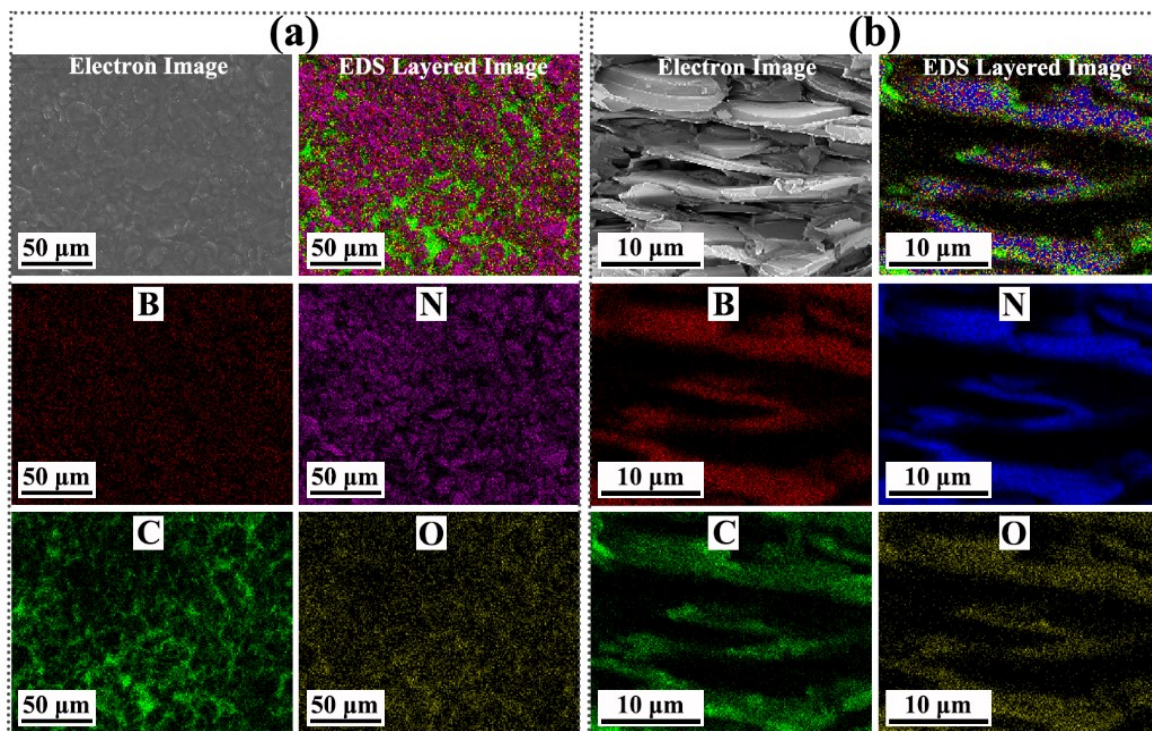


图 3-9 95 wt% h-BN/TPU 复合膜的表面 (a) 和断面 (b) EDS 元素分布图

Figure 3-9 The elemental mapping of surface (a) and cross section (b) of 95 wt% h-BN/TPU composite film

复合膜的热导率在这个 h-BN 含量范围内增加明显,这主要是 h-BN 的含量增加致使 h-BN 片层间开始接触。随着 h-BN 含量的进一步增加, h-BN 填料相互间的接触面积增大,有利于 h-BN/TPU 复合膜形成更多的导热通路,热量从这些高导热的导热网络间传播速度更快。这个推断与 SEM 图中观察到的现象是一致的。此外,我们观察到 h-BN/TPU 复合膜的热导率的变化趋势出现了热的渗流阈值,当 h-BN 的含量低于 40 wt%时, h-BN/TPU 复合膜的热导率增加平缓,而当填料含量高于 40 wt%时, h-BN/TPU 复合膜的热导率增加明显,这种热导率的增加趋势类似于电导中的渗流阈值<sup>[293]</sup>。

进一步增加 h-BN 的含量到 95 wt%, h-BN/TPU 复合膜的热导率达到 50.3 W/(m·K),相比于纯 TPU 膜的热导率增加了 264 倍,这个热导率值与 BNNS 纸的热导率值相当<sup>[216]</sup>。h-BN/TPU 复合膜的优异的热导率可以归因于:(1) 高的 h-BN 含量,有利于导热网络的构建;(2) h-BN 在 TPU 基体中呈现水平取向排列,有利于面内热导率的增加;(3) 球磨混合增加了 h-BN 与 TPU 基体间的界面作用。这种出色的热量传导性能在聚合物基复合材料中很少被报道,高出常见的不锈钢 (16.7 W/(m·K)) 和青铜 (26.2 W/(m·K)) 的热导率。

h-BN/TPU 复合膜的面外热导率与 h-BN 含量的关系如图 3-10c、d 所示,随着 h-BN 含量增加, h-BN/TPU 复合膜的面外热导率增加。当 h-BN 的含量为 10 wt%时, h-BN/TPU

复合膜的热导率是  $0.45 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，而当 h-BN 的含量为 95 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的热导率有了明显的改善，达到  $6.9 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。从类“贝壳”的结构特征分析，填充在“砖头”中间的“水泥”变少了，即 h-BN 片层间的 TPU 含量减少，可以减少热量在传播过程中受到的低热导率物质的影响，从而减少 h-BN/TPU 复合膜的综合界面热阻，增加热导率。相应的 h-BN/TPU 复合膜的面外与面内热扩散系数分别是  $4.3 \text{ mm}^2/\text{s}$  与  $31 \text{ mm}^2/\text{s}$ （图 3-10a、c），表明 h-BN/TPU 复合膜的热导率的各向异性特征。

h-BN/TPU 复合膜的热导率与温度的变化趋势如图 3-10e 所示。h-BN/TPU 复合膜的热导率在温度区间 25-105 °C 有轻微降低。当温度为 105 °C 时，h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/TPU 复合膜的热导率为  $44 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，相比于在室温下的热导率减少了 12.5%，这可以归因于随着温度升高，传播热量的载体声子相互间的碰撞数目增加，声子的平均自由程减少<sup>[294]</sup>。此外，经过三个加热循环的过程，h-BN/TPU 复合膜的热导率没有发生明显变化（图 3-10f），表明 h-BN/TPU 复合膜的热导率在这个温度范围内的稳定性。

表 3-1 总结了部分典型的 h-BN/聚合物复合材料的热导率。对 h-BN/聚合物复合材料进行不同的处理过程对 h-BN/聚合物复合材料的热导率影响很大。当 h-BN 的含量为 80 wt% 时，PMMA 复合膜的热导率为  $11 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[196]</sup>。当 h-BN 的含量为 50 wt% 时，PVA 复合膜的热导率为  $13 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[199]</sup>。这些 h-BN/聚合物复合膜的后处理方式使用的是溶剂蒸发，可以得到高填料含量的 h-BN/聚合物复合膜，因此，制备的 h-BN/聚合物复合膜的热导率较高。使用真空辅助抽滤的处理方式可以制备 h-BN 含量为 100 wt% 的材料，纯 BNNS 纸的热导率可以达到  $58.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ <sup>[216]</sup>。溶剂蒸发和真空辅助抽滤由于操作简单、成本低，是常见的对复合材料进行后处理的方式。但是，溶剂蒸发耗时，对溶剂有严格要求，复合材料的结构不可控，样品表面不平整。真空辅助抽滤法用于制备 h-BN/聚合物复合材料耗时，h-BN 的含量与排布不可控。本章，联合球磨过程与热压处理，快捷、简便、样品表面非常平整，最重要的是，h-BN 的含量与排布都可精确调控。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的热导率约为  $50.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，相比于已经报道的 h-BN/聚合物复合材料的热导率提升明显。在前人的报道中，热压处理通常用于辅助复合材料的整体成型或者增加复合材料的密实程度。在本章的研究中，由于使用的 TPU 是一种热塑性聚氨酯弹性体，这种弹性体在高温下会熔融流动，从而引起 h-BN 片层沿着聚合物基体流动方向发生取向。因此，热压对于最终 h-BN/TPU 复合膜的结构成型起着关键的作用，这种高含量的、水平取向排列的 h-BN 赋予 h-BN/TPU 复合材料出色的热导率。

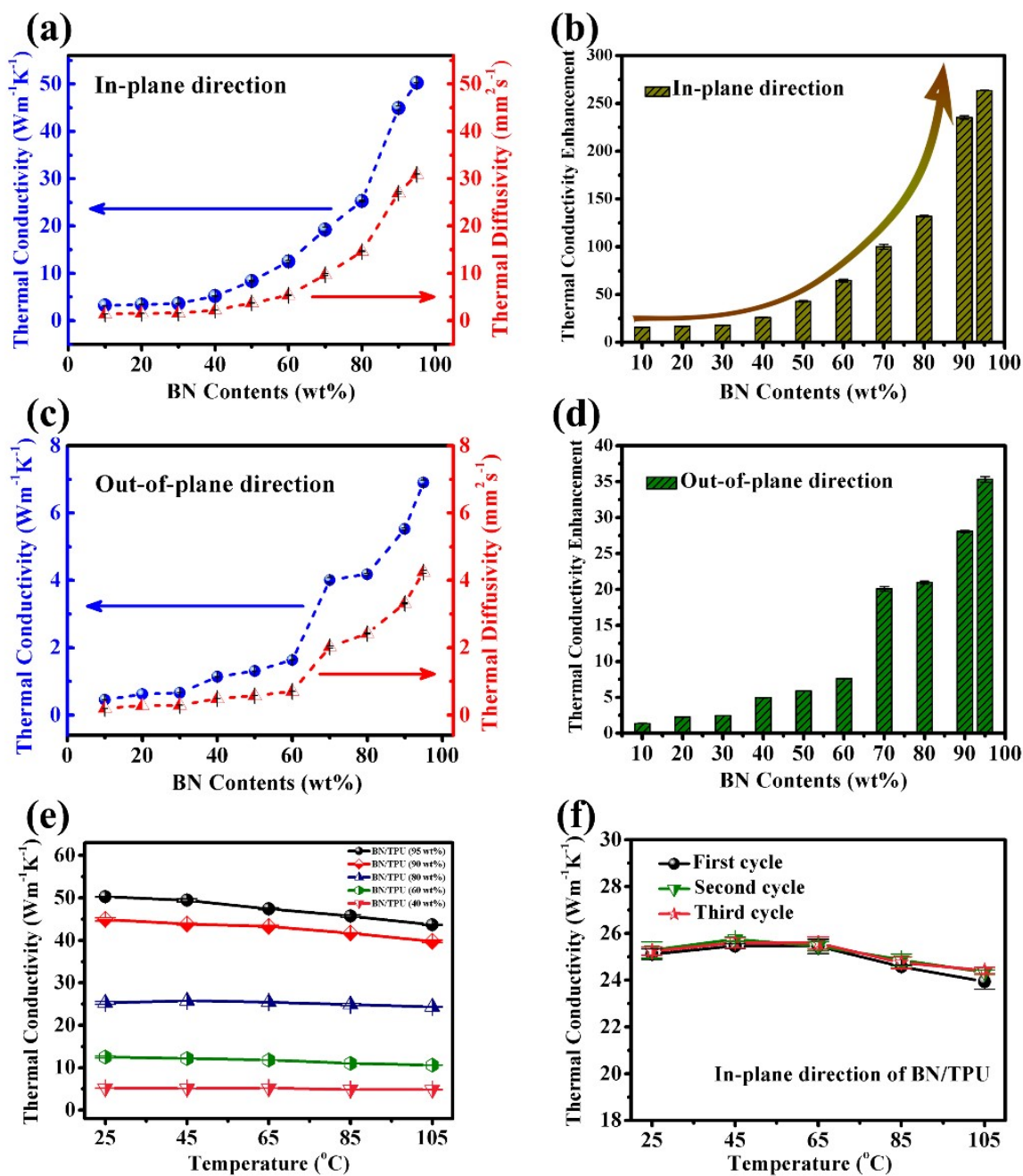


图 3-10 h-BN/TPU 复合膜的面内热扩散系数和热导率 (a) 以及相应的热导率增加率 (b); h-BN/TPU 复合膜的面外热扩散系数和热导率 (c) 以及相应的热导率增加率 (d); (e) h-BN/TPU 复合膜的热导率与温度的关系; (f) 经过三个加热循环过程, 80 wt% h-BN/TPU 复合膜的热导率与温度的关系

Figure 3-10 The in-plane thermal diffusivity, thermal conductivity (a) and thermal enhancements (b) of h-BN/TPU composite films. The out-of-plane thermal diffusivity, thermal conductivity (c) and thermal enhancements (d) of h-BN/TPU composite films. (e) Temperature dependence of thermal conductivity in h-BN/TPU composite films. (f) Temperature dependence of thermal conductivity for 80 wt% h-BN/TPU composite film for three heating cycles

表 3-1 h-BN 填充复合材料的热导率及处理方式

Table 3-1 Thermal conductivity and treatment strategies of typical h-BN-based composites

填料	基体	填料含量	复合材料处理方式	热导率/(W/(m·K))	参考文献
h-BN	PI	29.2 vol%	溶剂蒸发	0.56	[295]
h-BN	PS	67.6 vol%	热压	1.1	[203]
h-BN	PCL	20 wt%	热压	2	[206]
h-BN	PA6	40 wt%	热压	2.5	[296]
h-BN	PMMA	23 wt%	溶剂蒸发	2.6	[197]
h-BN	SiR	30 vol%	双辊混炼	5.5	[201]
h-BN	EP	40 wt%	溶剂蒸发	6	[200]
h-BN	PVA	94 wt%	真空抽滤	6.9	[198]
h-BN	EP	50 vol%	溶剂蒸发	9.8	[285]
h-BN	EP	57 vol%	热压	10.3	[29]
h-BN	PMMA	80 wt%	溶剂蒸发	11	[196]
h-BN	PVA	50 wt%	溶剂蒸发	13	[199]
h-BN	/	100 wt%	真空抽滤	20	[267]
h-BN	/	100 wt%	真空抽滤	58.3	[216]
h-BN	TPU	95 wt%	热压	50.3	本章

### 3.3.3.2 导热机理探讨

复合材料中的热量传导依赖于高热导率的填料在复合材料中构建导热网络。由于在本章中制备的 h-BN/TPU 复合膜中的 h-BN 呈现水平取向排列,我们设计了 h-BN 在 TPU 基体中随着 h-BN 含量增加形成的三种模型(图 3-11): (1) 在较低的 h-BN 含量下, h-BN 片层间被 TPU 隔离开, h-BN 彼此孤立存在, 没有形成导热链; (2) 随着 h-BN 的含量增加, h-BN 片层开始接触, 初步形成导热链; (3) 进一步增加 h-BN 的含量, h-BN 相互接触的面积和数量增加, 导热网络密集。在这三种 h-BN/TPU 复合膜的结构中, 第三种模型下的结构得到的导热性能是最好的, 主要是因为 h-BN 在 TPU 基体中呈现高度水平取向排列。与此同时, 高含量的 h-BN 有利于 h-BN/TPU 复合膜中导热网络的构建, 从而获得高热导率的 h-BN/TPU 复合膜。

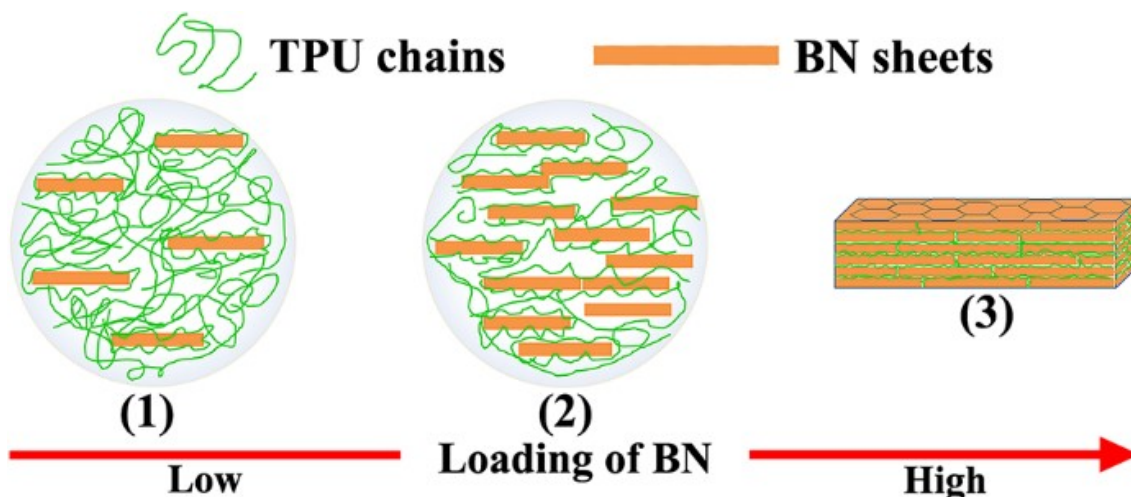


图 3-11 h-BN/TPU 复合膜中的结构模型：(1) h-BN 彼此孤立存在，被 TPU 基体隔离开；(2) h-BN 片层开始接触，搭建导热链；(3) h-BN 片层接触的面积和数量增大，导热网络密集

Figure 3-11 Schematic models of h-BN sheets in TPU matrix: (1) h-BN sheets dispersed in the matrix individually. (2) The thermally conductive paths were established with increasing h-BN contents. (3) The thermally conductive networks were further completed by h-BN sheets

### 3.3.4 应用模拟

为了表征 h-BN/TPU 复合膜在热管理应用中的潜力，我们使用热成像仪记录 h-BN/TPU 复合膜放置到 LED 灯上时发生的温度变化及分布(图 3-12)。测试的 h-BN/TPU 复合膜的尺寸是 10 mm (长) × 10 mm (宽) × 0.2 mm (厚)，测试时间是 900 s，以保证设置点的温度达到稳定状态用于比较。我们设置的温度点在 LED 的正中心，这也是 LED 的最高温度点。如图 3-12a 所示，随着放置时间增加，h-BN/TPU 复合膜的设置点温度增加，这些设置点的温度在大约 500 s 的时候趋于稳定，直到 900 s 温度不再发生变化，达到稳定状态。更高 h-BN 含量的 h-BN/TPU 复合膜的稳态温度更低，主要是因为更高的 h-BN 含量可以构建更密集的导热网络，h-BN/TPU 复合膜的热导率更高，热消散能力更强，相应的稳态温度就会降低。与此同时，更高 h-BN 含量的 h-BN/TPU 复合膜在达到稳定状态时的温度分布更加均匀(图 3-12b)，主要是因为更高的热导率带来更好的热扩散能力，使得热量在 h-BN/TPU 复合膜中分布更加均匀。这也表明高热导率的复合膜可以解决热量传输过程中的“热斑”问题。图 3-12c 记录了 h-BN/TPU 复合膜的热成像图片，从这些图片中，我们观察到：在同一个时间点，随着 h-BN 含量增加，h-BN/TPU 复合膜的温度分布更窄，设置点的温度降低。在相同 h-BN 含量下，随着时间增加，h-BN/TPU 复合膜的温度分布更窄。当 h-BN 的含量为 40 wt%、60 wt%、80 wt%、95 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的稳态温度分别为 64.7 °C、57.7 °C、50.9 °C、40.7 °C，相比于使用纯 TPU 膜时的稳态温度分别降低了约 16 °C、23 °C、30 °C、40 °C。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时，h-BN/TPU 复合膜的设置点的温度在 25 s 即达到稳定状态，相比于

其它 h-BN 含量的 h-BN/TPU 复合膜更快，表现出了优异的热量扩散和热响应能力，主要是因为 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/TPU 复合膜具有更高的热导率。

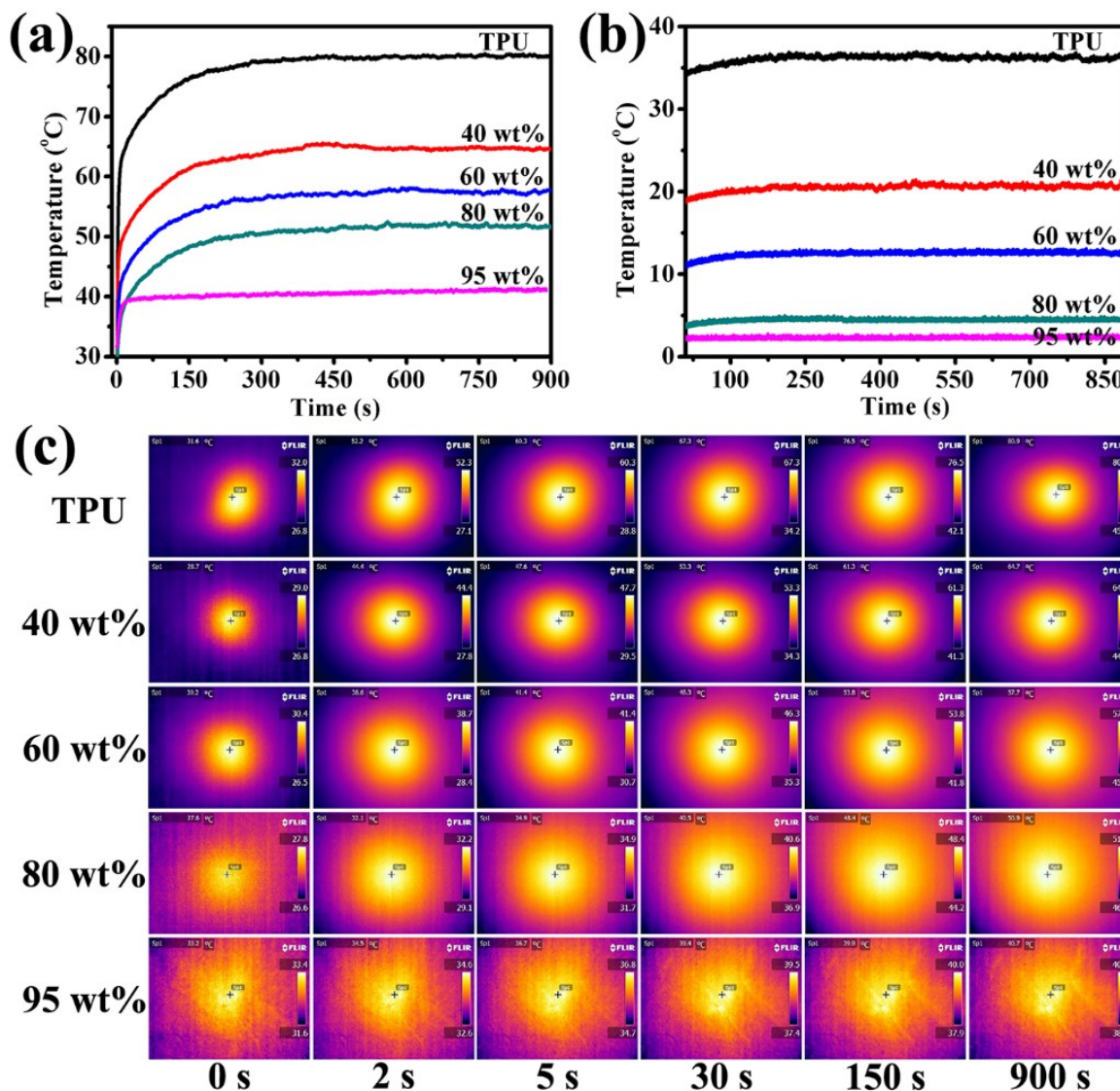


图 3-12 h-BN/TPU 复合膜的设置点温度的变化曲线 (a) 和温宽 (b) 与时间的关系; (c) h-BN/TPU 复合膜的热成像图片

Figure 3-12 The set-point temperature variations (a) and distribution (b) over heating time. (c) Infrared thermal images of h-BN/TPU composite films

联合球磨过程与热压处理制备复合膜的方法也可应用于其它二维填料填充的 TPU 复合体系，比如：MoS<sub>2</sub>/TPU 复合膜（图 3-13）。

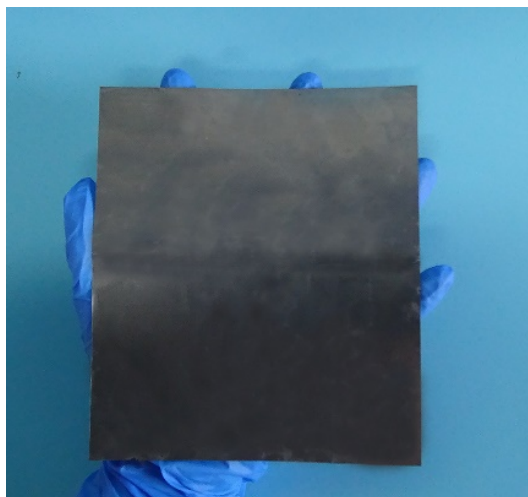


图 3-13 MoS<sub>2</sub>/TPU 复合膜的光学图片

Figure 3-13 A photograph of MoS<sub>2</sub>/TPU composite film

### 3.4 本章小结

综上所述，联合球磨过程与热压处理可制备有序排列 h-BN/TPU 复合膜。h-BN 在 TPU 基体中的含量可以精确调控 (0-95 wt%)，h-BN 在 h-BN/TPU 复合膜中分散良好且呈现高度水平取向排布。当 h-BN 的含量为 80 wt%时，h-BN/TPU 复合膜仍然具有优异的柔性，当 h-BN 的含量为 95 wt%时，h-BN/TPU 复合膜的热导率达到 50.3 W/(m·K)。将 h-BN 含量为 95 wt%的 TPU 复合膜进一步应用于 LED 灯的散热，稳态温度相比于使用纯 TPU 膜时的稳态温度降低了 40 °C。这个设计理念和实验技术可以延伸到其它二维材料填充 TPU 复合体系。

## 第4章 氮化硼/氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物复合膜

### 4.1 引言

在上一章节中，我们联合球磨过程与热压处理制备有序排列 h-BN/TPU 复合膜。h-BN 在复合膜中的含量通过改变溶液浓度和初始物料比可精确调控 (0-95 wt%)，h-BN 在复合膜中分散良好且在水平方向呈现高度取向排布。这种优异的有序且可控的结构对于我们进一步研究 h-BN/聚合物复合材料的导热机理有重要的价值。但是，TPU 的结构中含有 C 与 O 元素，致使模拟计算过程非常复杂且耗时。因此，我们需要选择一种只含有 C 与氢 (H) 元素的聚合物来完成复合体系导热机理的探讨。由于我们制备的 h-BN/TPU 复合膜具有柔性的主要原因是 TPU 是一种热塑性弹性体，所以我们使用另外一种热塑性弹性体，氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (SEBS) 作为基体，联合球磨过程与热压处理的方法制备 h-BN/SEBS 复合膜。SEBS 被选作基体主要是因为它的弹性体特征，在加工时不需要硫化且能耐高温，有利于 h-BN/SEBS 复合膜的成形加工。我们发现联合球磨过程与热压处理同样可以应用于 h-BN/SEBS 复合体系。基于这种方法，我们制备有序排列的 h-BN/SEBS 复合膜，同时研究了 h-BN/SEBS 复合膜的导热性能、热膨胀性能、力学性能等。基于这种有序排列结构，我们使用分子动力学模拟探讨了有序排列 h-BN/SEBS 复合膜的导热机理，并对 h-BN/SEBS 复合膜的热渗流阈值进行了讨论。

### 4.2 实验部分

#### 4.2.1 原料

- (1) h-BN，片径 10-30  $\mu\text{m}$ ，纯度 99.5%以上，丹东日进科技有限公司生产；
  - (2) SEBS，牌号是 Kraton G1652，美国；
  - (3) THF，分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司；
- 其它化学试剂购于国药集团化学试剂有限公司，所有化学试剂是分析纯，直接使用。

#### 4.2.2 实验样品的制备

##### 4.2.2.1 h-BN/SEBS 复合膜的制备

SEBS 粉末与 h-BN 粉末在使用前放入真空烘箱中 60  $^{\circ}\text{C}$  下真空干燥过夜。典型的 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜的制备过程如下：将 0.5 g 干燥的 SEBS 加入到 4.5 g 的 THF 中于 40  $^{\circ}\text{C}$  下搅拌 3 h，得到 SEBS 含量为 10 wt% 的溶液。向该溶液中加入 9.5 g 干燥的 h-BN 粉末，搅拌均匀，得到 h-BN/SEBS 分散液。然后，将 h-BN/SEBS 分散液倒入 250 mL 的球磨罐，加入 260 g 的球磨珠（球磨珠的直径包括：4 mm、6 mm、8 mm、10 mm）。接着，在行星式球磨机中室温下连续球磨 24 h，转速为 400 rpm，获得均匀分散的 h-BN/SEBS 分散液，随后倒入大量的乙醇中，经过共沉淀且静置分离后

得到 h-BN/SEBS 固体混合物。将 h-BN/SEBS 固体混合物放入真空烘箱中 50 °C 下真空干燥 24 h, 直至没有再发生质量损失, 得到干燥的 h-BN/SEBS 固体混合物, 使用 0.1 mm 厚的垫片辅助热压 h-BN/SEBS 固体混合物使其成型, 热压温度是 150 °C, 热压压力是 10 MPa, 热压时间是 15 min, 最后得到厚度为 0.1 mm 的 h-BN/SEBS 复合膜。通过控制球磨前 h-BN/SEBS 溶液的配料比例可以制备多种 h-BN 含量的 h-BN/SEBS 复合膜。

#### 4.2.2.2 导热性能测试

导热性能的测试方法详见 2.2.2.3 节。

#### 4.2.3 分子动力学模拟

研究体系的模拟计算通过 LAMMPS 软件来实施。模拟中的时间步长设置为 0.1 fs<sup>[297]</sup>。热塑性弹性体的分子内作用由 Airebo 作用势描述<sup>[298]</sup>, h-BN 中的 B-N 键由 Tersoff 作用势模拟<sup>[299]</sup>。热塑性弹性体和 h-BN 间的分子间作用由 Lennard-Jones 作用势描述。考虑到 h-BN 的离子键特征, 其分子间作用由 Coulomb 作用势模拟。这些长程作用的截断半径设置为 15 Å。B 原子与 N 原子的电荷通过电荷平衡计算为 -0.6 e 与 0.6 e。力场设置参数概括为表 4-1。若干 h-BN 被置于热塑性弹性体基体模型中以模拟不同 h-BN 的含量的影响。这一基体模型由 22 个 SEBS 分子链置于  $26.3 \times 156.6 \times 74.2 \text{ \AA}^3$  空间内构成, 而每个分子链中包含有 1100 个原子。为了获取体系的平衡状态, 模型先在温度为 300 K 的 NVT 系综运行 30 ps, 继而在设置为 10 atm 压强的 NPT 系综下弛豫 30 ps。通过在模型两端设置热低温区, 并通过 200 ps 模拟建立稳定的热流 (图 4-1), 进而通过反向非平衡分子动力学方法 (RNEMD) 来计算得到体系的热导率<sup>[300]</sup>。

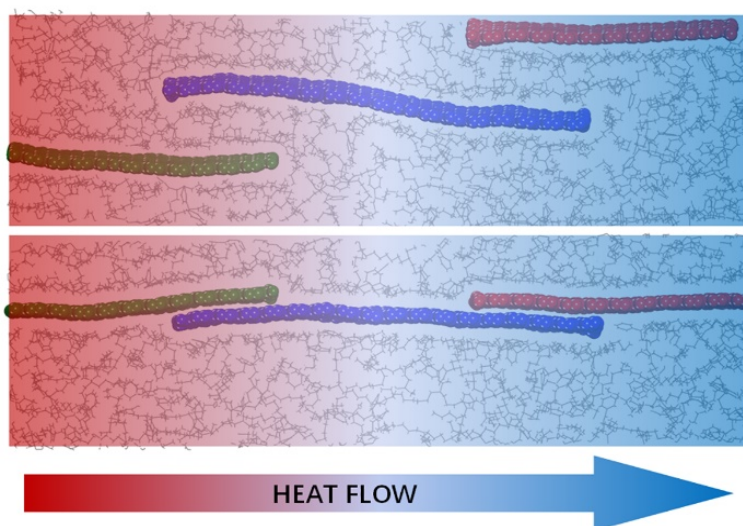


图 4-1 计算热导率的 RNEMD 的示意图。红、蓝、绿分别代表三个单个的 h-BN 分子, 灰色代表 SEBS 基体

Figure 4-1 Illustration of RNEMD to calculate the thermal conductivity. The red, blue and green present three individual h-BN molecules, and the grey presents the SEBS matrix

表 4-1 在模拟中应用的力场设置参数

Table 4-1 Force field settings employed in the simulations

种类	分子内作用	分子间作用	原子电荷	L-J 参数
SEBS	Airebo	Lennard-Jones 电势	/	$\sigma$ : 3.4 Å; $\epsilon$ : 0.2 eV
h-BN	Tersoff	Coulomb 电势	N: 0.6 e; B: -0.6 e	/

#### 4.2.4 表征

FT-IR: Thermo Fisher Scientific Nicolet iS10, 反射模式, 波数范围: 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 8  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次;

SEM: SU8010, 加速电压 2 kV;

SEM: Quanta 400 FEG, FEI, 美国;

EDS: APOLLO 10SDD, 与 SEM (Quanta 250 FEG, FEI, USA) 联用;

TGA: TG 209 F1 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司, 升温速率为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 气体氛围为空气, 气体流量为 20 mL/s, 升温速度为 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 温度区间为室温-900  $^{\circ}\text{C}$ ;

LFA: LFA 447, 德国 NETZSCH 公司;

DSC: 200 F3, 德国 NETZSCH 公司;

TMA: 402 F3, 德国 NETZSCH 公司, 加热速率是 5 K/min, 温度范围是-10-80  $^{\circ}\text{C}$ , 气体氛围为氮气;

液压万能材料试验机: Instron 3365, Instron Corporation, 美国, 拉伸速率是 2 mm/min;

CPU: Intel(R) Pentium(R) CPU G4560 @ 3.5GHz, 输出功率是 60%。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 h-BN/SEBS 复合膜的制备

图 4-2a 展示了 h-BN/SEBS 复合膜的制备过程示意图。溶液球磨法用于分散 h-BN 与 SEBS 的混合溶液, 相比于传统的通过力学搅拌法可以实现更好的分散效果, 这是因为 h-BN 与 SEBS 的混合溶液在密闭的球磨罐中高速运行时, 不同直径的球磨珠会对 h-BN/SEBS 混合溶液产生剪切和压缩作用, 促进溶液的均匀混合。随后, 得到的 h-BN/SEBS 混合溶液在乙醇中共沉淀后干燥, 得到 h-BN/SEBS 固体混合物。接着, 将 h-BN/SEBS 固体混合物进行热压处理, 获得自支撑的、大面积的 h-BN/SEBS 复合膜(图 4-2b)。从 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜的 SEM 图片中, 我们观察到 h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中呈现水平取向排列(图 4-2c、d)。这种高度取向的结构主要是由热压处理时 SEBS 的熔融流动和 h-BN 的高径厚比引起的。这种结构可以实现热量在水平方向的快速传输, 通过调控溶液浓度和 h-BN 的含量, 可以获得不同 h-BN 含量的 h-BN/SEBS 复合膜。

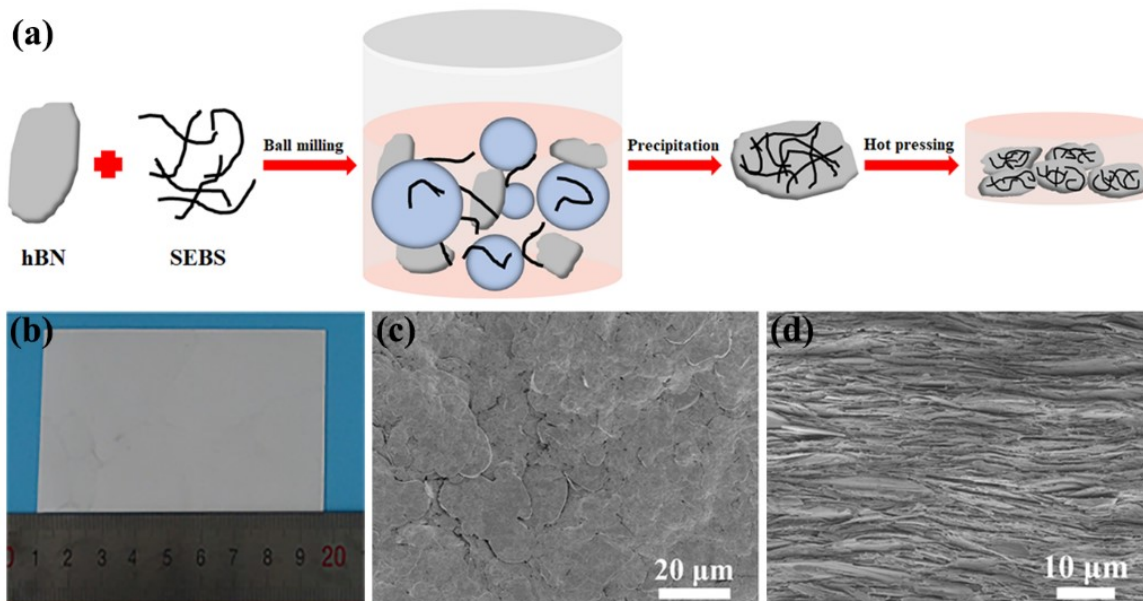


图 4-2 (a) h-BN/SEBS 复合膜的制备过程示意图；(b) h-BN 含量为 95 wt%时，h-BN/SEBS 复合膜的光学图片；h-BN 含量为 95 wt%时，h-BN/SEBS 复合膜的表面 (c) 和断面 (d) SEM 图片

Figure 4-2 (a) Fabrication of h-BN/SEBS composite films. (b) A photograph of 95 wt% h-BN/SEBS composite film. Typical surface (c) and cross-sectional (d) morphologies of 95 wt% h-BN/SEBS composite film

### 4.3.2 h-BN/SEBS 复合膜的形貌与结构分析

h-BN/SEBS 复合膜的结构示意图如图 4-3 所示，SEBS 是氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物，其中，聚苯乙烯具有出色的热塑性特征而乙烯-丁烯共聚物由于长链烷烃结构具有优异的弹性体特征。因此，SEBS 具有优异的热塑性弹性体特征，可赋予 h-BN/SEBS 复合膜力学柔性。与此同时，SEBS 中的苯环与 h-BN 有  $\pi$ - $\pi$  相互作用，使得 h-BN 与 SEBS 间相容性改善。

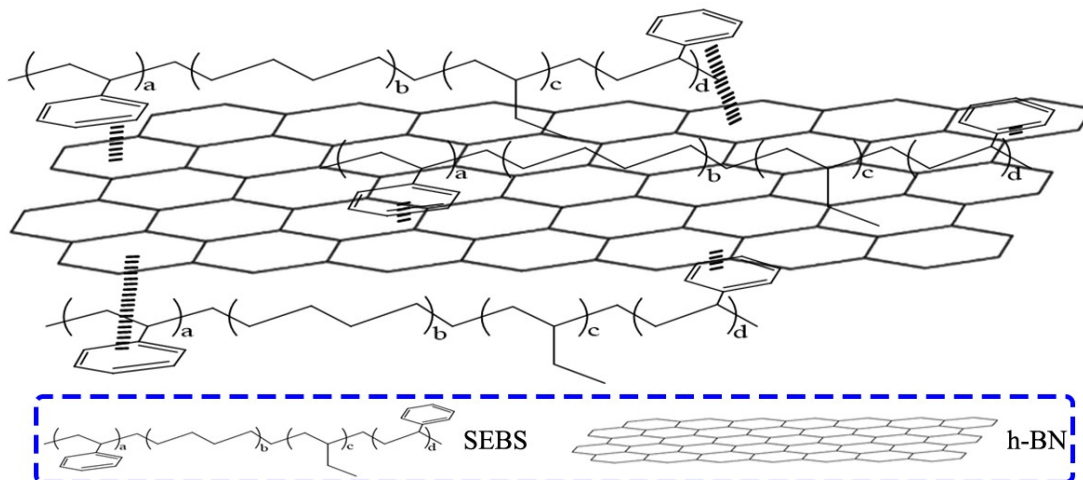


图 4-3 h-BN/SEBS 复合膜的结构示意图

Figure 4-3 Schematic of h-BN/SEBS composite film

图 4-4 展示了 h-BN、SEBS 与 h-BN/SEBS 复合膜的红外图谱。纯 SEBS 膜的红外图谱中的  $2920\text{ cm}^{-1}$  与  $2850\text{ cm}^{-1}$  归于  $\text{-CH}_2\text{-}$  的不对称与对称伸缩振动峰,  $1455\text{ cm}^{-1}$  对应  $\text{-CH}_2\text{-}$  的面内弯曲振动峰,  $1494\text{ cm}^{-1}$  属于苯环骨架中碳碳双键的振动峰。与 h-BN 复合后, 这些峰的位置没有发生明显变化, 但是出现了 h-BN 的特征峰 ( $1355\text{ cm}^{-1}$ )。原始 h-BN 粉末中, 该特征峰的位置大约在  $1371\text{ cm}^{-1}$ , 形成 h-BN/SEBS 复合膜后, h-BN 的特征峰发生向低波数方向的红移, 这主要是因为 h-BN 与 SEBS 的苯环基团发生  $\pi\text{-}\pi$  作用, 形成共轭体系, 电子离域性增大, 跃迁能量减小, 致使 h-BN 的吸收峰向低波数方向移动。

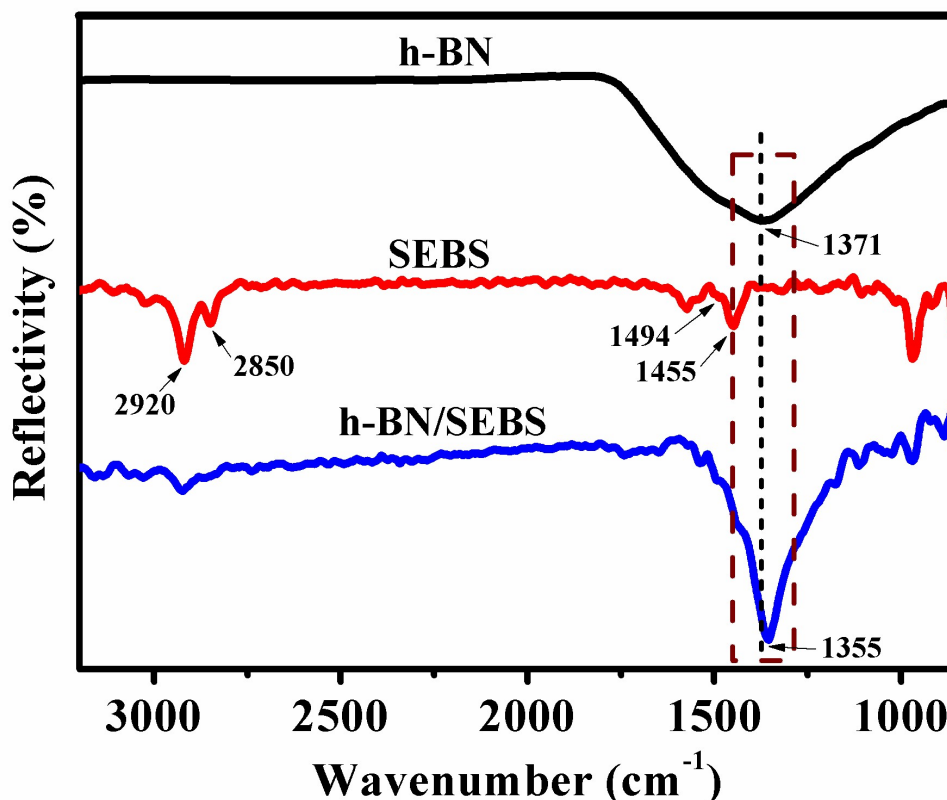


图 4-4 h-BN、SEBS、h-BN/SEBS 复合膜的红外图谱

Figure 4-4 FT-IR spectrums of h-BN, SEBS and h-BN/SEBS composite film

在 h-BN/SEBS 混合溶液的球磨过程中, 高粘度的 SEBS 溶液的存在可以保护 h-BN 片的完整结构, 同时也可以阻止 h-BN 片层的聚集, 这可以通过 h-BN/SEBS 混合溶液经过共沉淀后得到的 h-BN/SEBS 混合固体的 SEM 图片观察得到 (图 4-5b)。如图 4-5b 与 c 所示, h-BN 片层结构完整, 片层的尺寸是  $5\text{-}25\text{ }\mu\text{m}$ , 厚度是  $180\text{-}270\text{ nm}$ , 这些数值与原始 h-BN 粉末的相当 (图 4-5a)。h-BN/SEBS 混合固体中的 h-BN 片层被 SEBS 包覆良好 (图 4-5d)。

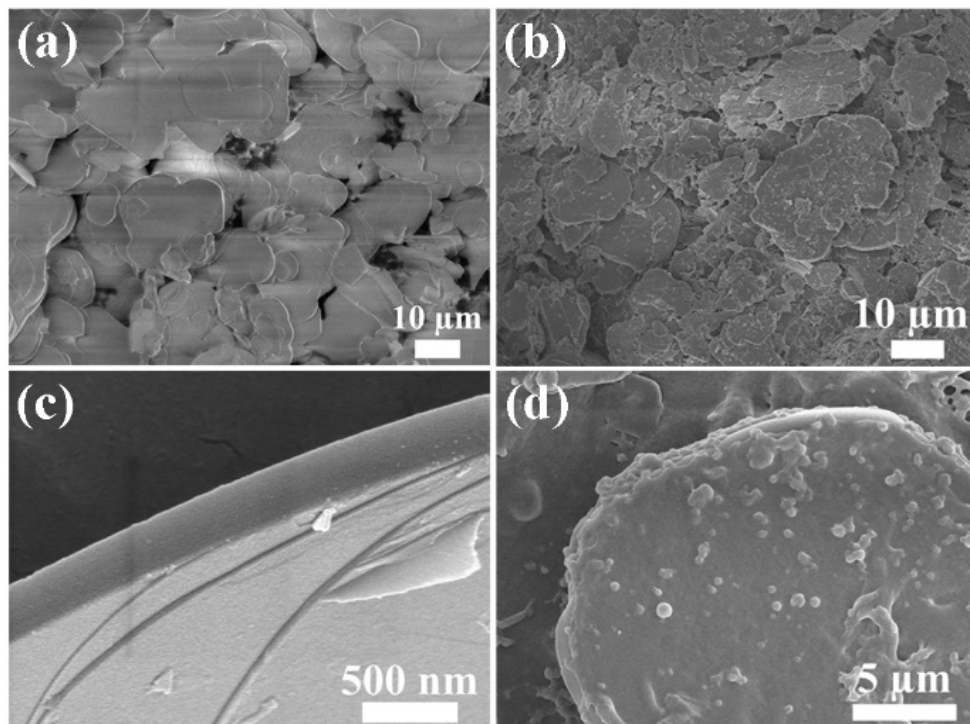


图 4-5 SEM 图片：(a) 原始 h-BN 粉末；(b、d) h-BN/SEBS 絮凝固体；(c) 在 h-BN/SEBS 絮凝固体中的 h-BN 片

Figure 4-5 SEM images of (a) pristine h-BN powder, (b, d) h-BN/SEBS coagulated solids, (c) h-BN platelets in h-BN/SEBS coagulated solids

图 4-6a-l 展示了典型的 h-BN/SEBS 复合膜的 SEM 图片。图 4-6a、c、e、g、i、k 展示了 h-BN/SEBS 复合膜的表面形貌，结果显示当 h-BN 的含量增加时，在 h-BN/SEBS 复合膜的表面清晰可见的 h-BN 的含量在增加，h-BN 片层平行于聚物流动方向，并且 h-BN 片层的轮廓比较完整，没有出现明显翻折迹象，这主要是因为 h-BN 的出色的刚度。h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜内部的取向结构由断面 SEM 形貌证实（图 4-6b、d、f、h、j、l）。从这些样品的断面 SEM 图片中可以观察到，h-BN 在所有样品中呈现水平取向排列。当 h-BN 的含量低于 40 wt% 时，h-BN/SEBS 复合膜中的 h-BN 片边缘相互没有接触，被聚合物隔离开（图 4-6b、d、f）。当 h-BN 含量达到 60 wt% 时，可以观察到明显的 h-BN 片层相互间的搭接（图 4-6h）。进一步增加 h-BN 的含量到 80 wt% 和 95 wt%，从相应的断面 SEM 图片中可以观察到一种紧密堆砌的层状排列结构（图 4-6j、l）。这种结构有利于形成导热网络，这对于增加复合材料的热导率非常有益。在 SEBS 基体中的这种独特的 h-BN 的取向排列结构可以极大增加 h-BN/SEBS 复合膜的热导率。

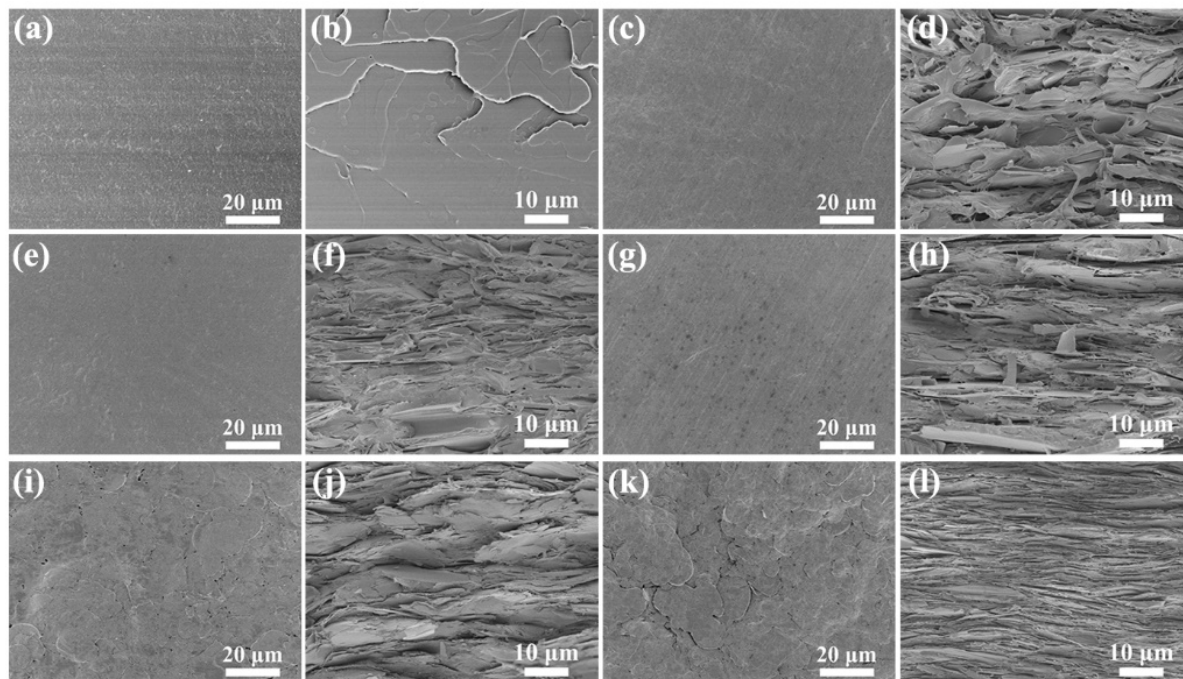


图 4-6 SEM 图片：(a、b) SEBS；(c、d) 20 wt% h-BN/SEBS 复合膜；(e、f) 40 wt% h-BN/SEBS 复合膜；(g、h)60 wt% h-BN/SEBS 复合膜；(i、j)80 wt% h-BN/SEBS 复合膜；(k、l)95 wt% h-BN/SEBS 复合膜

Figure 4-6 SEM images of (a, b) SEBS, (c, d) 20 wt% h-BN/SEBS composite film, (e, f) 40 wt% h-BN/SEBS composite film, (g, h) 60 wt% h-BN/SEBS composite film, (i, j) 80 wt% h-BN/SEBS composite film, (k, l) 95 wt% h-BN/SEBS composite film

h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中的含量通过 TGA 测试得到。图 4-7 展示了 h-BN、SEBS、h-BN/SEBS 复合膜的 TGA 曲线。原始 h-BN 粉末耐高温，直到 800 °C，h-BN 仍然没有发生明显的失重。但是，h-BN/SEBS 复合膜的 TGA 曲线中出现了两个明显的失重台阶。第一个失重台阶发生在 250 °C 到 400-500 °C，主要是 SEBS 的降解。第二个明显的失重台阶发生在 400-500 °C 到 600 °C，归因于在空气中 SEBS 的残余碳的分解。直到这里，所有的有机物完全分解并挥发。h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中的含量根据它们在 800 °C 下的残余失重计算得到，大约为 20 wt%、40 wt%、60 wt%、80 wt%和 95 wt%。

原始 SEBS 和 h-BN/SEBS 复合膜的失重温度和耐热指数 ( $T_{HRI}$ )<sup>[301,302]</sup>如表 4-2 所示。h-BN/SEBS 复合膜的  $T_{HRI}$  大约是 200 °C，显示出了相对较高的热稳定性。随着 h-BN 含量增加，h-BN/SEBS 复合膜的  $T_{HRI}$  逐渐增加，表明热稳定性在改善。加入 h-BN 有利于改善 h-BN/SEBS 复合膜的耐热性，主要是因为 h-BN 相对于 SEBS 具有更高的热导率，倾向于吸收外部的热量。此外，h-BN 可以有效地阻止分解挥发份的析出。

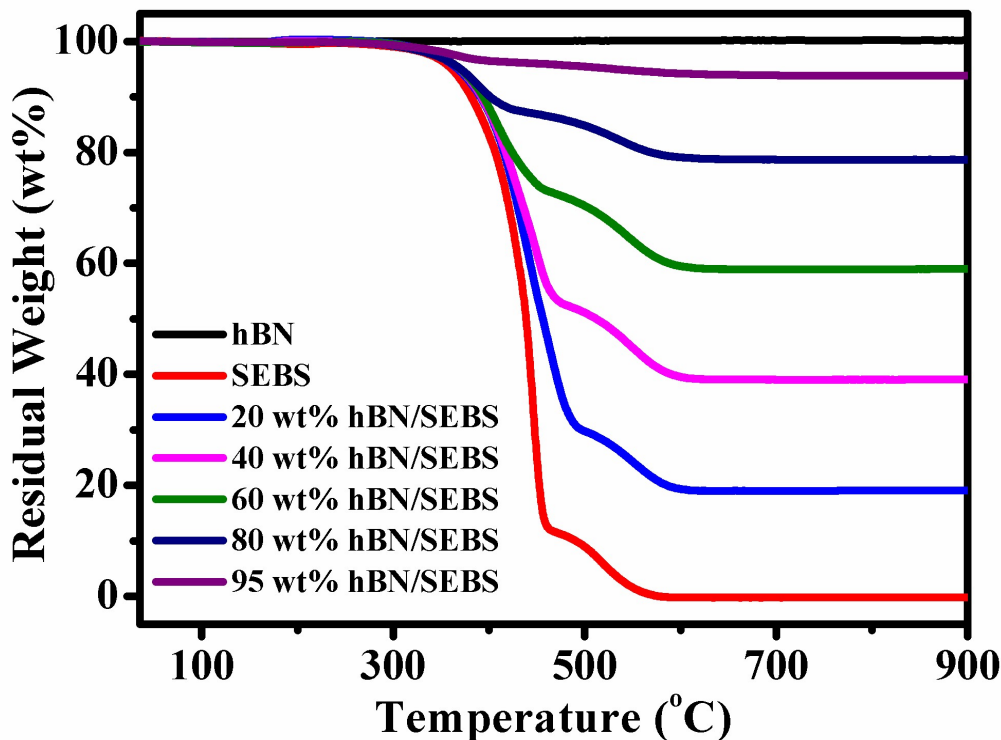


图 4-7 h-BN/SEBS 复合膜的 TGA 曲线

Figure 4-7 TGA curves of h-BN/SEBS composite film

表 4-2 h-BN/SEBS 复合膜的热数据<sup>a</sup>Table 4-2 Thermal data of h-BN/SEBS composite films<sup>a</sup>

样品	失重温度/°C			T <sub>HRI</sub> /°C
	T <sub>5</sub>	T <sub>30</sub>	T <sub>50</sub>	
纯 SEBS	361.1	420.8	438.6	194.5
20 wt% hBN/SEBS	367.7	430.1	455.6	198.5
40 wt% hBN/SEBS	369.0	437.1	510.0	200.8
60 wt% hBN/SEBS	370.9	499.7	-	-
80 wt% hBN/SEBS	371.2	-	-	-
95 wt% hBN/SEBS	533.0	-	-	-

<sup>a</sup> 样品的 T<sub>HRI</sub> 的计算依据公式 (4-1) [301,302], “-” 代表 TPU 含量低于 30 wt% 和 50 wt% 时, 样品不存在相应分解温度

$$T_{HRI}=0.49 \times [T_5+0.6 \times (T_{30}-T_5)] \quad (4-1)$$

式中:

T<sub>5</sub> —— 样品失重 5% 时的相应分解温度/°C;

T<sub>30</sub> —— 样品失重 30% 时的相应分解温度/°C。

## 4.3.3 导热性能研究

## 4.3.3.1 导热性能分析

图 4-8a 展示了 h-BN/SEBS 复合膜的面内热导率与 h-BN 含量的关系。当 h-BN 的含量为 20 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率为 4.4 W/(m·K), 相比于纯 SEBS 膜 (0.2 W/(m·K)) 有了明显增加。当 h-BN 的含量为 30 wt% 与 40 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率分别为 5.2 W/(m·K) 与 6.7 W/(m·K)。当 h-BN 的含量从 20 wt% 增加到 40 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率增加不明显。然而, 当 h-BN 含量增加到 50 wt% 与 60 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率分别为 10 W/(m·K) 与 15 W/(m·K), 这个热导率的增加相比于当 h-BN 的含量为 20-40 wt% 时更加明显。当 h-BN 的含量达到 80 wt% 和 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率分别是 27.5 W/(m·K) 和 45 W/(m·K)。这个出色的热导率高出大部分已经报道的 h-BN/聚合物复合材料的热导率 (图 4-8b)。

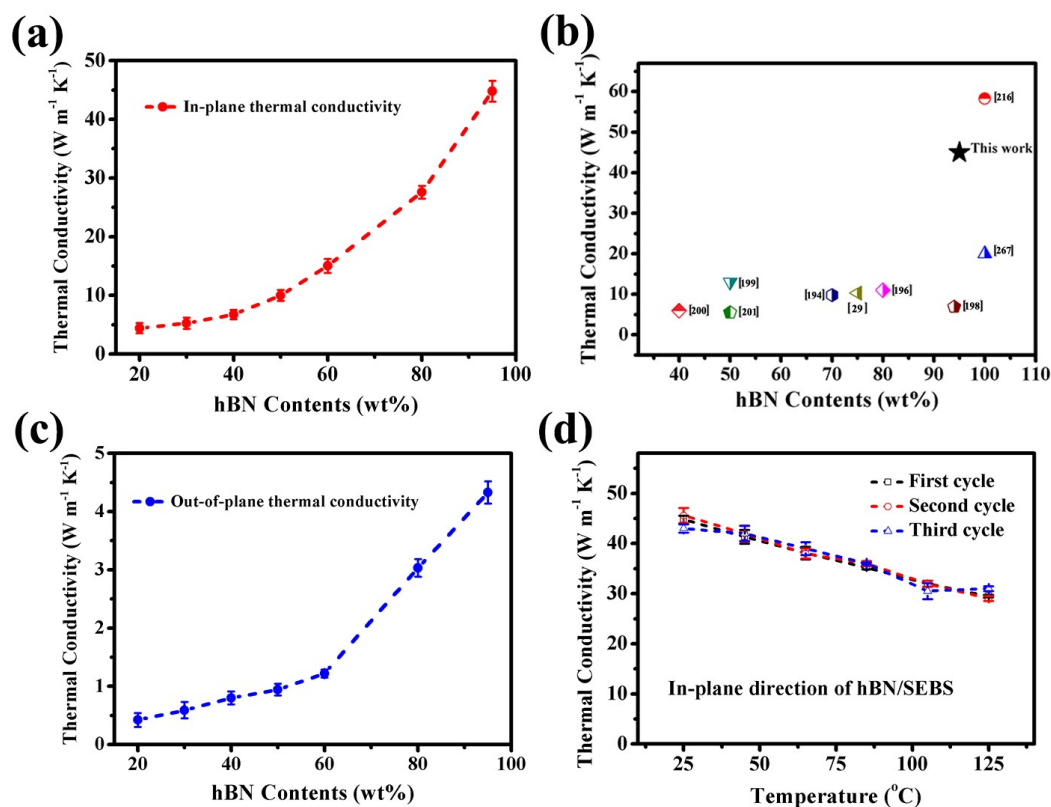


图 4-8 h-BN/SEBS 复合膜的面内 (a) 与面外 (c) 热导率; (b) h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜与典型的 h-BN 填充复合材料的热导率; (d) 经过三个加热循环过程, h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜的热导率与温度的关系

Figure 4-8 In-plane (a) and out-of-plane (c) thermal conductivity variations of h-BN/SEBS composite films. (b) Thermal conductivity of typical h-BN-filled composites. (d) Temperature dependence of thermal conductivity of 95 wt% h-BN/SEBS composite film for three heating cycles

图 4-8c 展示了 h-BN/SEBS 复合膜的面外热导率与 h-BN 含量的关系。当 h-BN 的含量为 20 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的面外热导率为 0.4 W/(m·K)。当 h-BN 的含量为 30 wt%、40 wt% 与 50 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率分别为 0.6 W/(m·K)、0.8 W/(m·K) 与 0.94 W/(m·K), 表明当 h-BN 的含量为 20-50 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率变化较小。然而, 进一步增加 h-BN 的含量到 60 wt%, h-BN/SEBS 复合膜的热导率大约是 1.3 W/(m·K)。加入 80 wt% 和 95 wt% 的 h-BN, h-BN/SEBS 复合膜的热导率大约是 3 W/(m·K) 和 4.4 W/(m·K)。

图 4-8d 展示了 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜的热导率与温度的关系。当温度从 25 °C 增加到 125 °C 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率降低。这是因为随着温度升高, 声子相互间碰撞的几率增大<sup>[294]</sup>, 声子平均自由程降低, 从而降低了 h-BN/SEBS 复合膜的热导率。经过三个加热循环过程, h-BN/SEBS 复合膜的热导率没有发生明显的变化, 表明 h-BN/SEBS 复合膜的热导率在这个温度范围内的稳定性。

#### 4.3.3.2 分子动力学模拟

在绝缘材料中的热传导主要是通过声子从一个粒子传输到邻近的粒子来实现的。在这些粒子间的聚合物基体可以比作为一条“河”需要去跨越。传统认为建造一座“桥”是跨越这条河的解决方式。其中桥是由许多漂浮的“木板”组成, 我们要跨越这条河, 需要从一条木板跳跃到另一条木板。因此, 构建桥, 也被认为是热传输通道, 对于热导率有很大的影响。如图 4-9a 所示, 当增加 h-BN 的含量时, 更多的漂浮木板可以被观察到, 这将会降低跳跃所需要的时间, 从而增加热扩散系数, 得到一个具有更大热导率的复合材料。

在 h-BN/SEBS 复合膜的面内方向, 当 h-BN 的含量为 40 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率增加明显, 这个 h-BN 含量被称为是渗流阈值, 主要依赖于填料的排布与取向<sup>[201]</sup>。为了解释我们观察到的现象, 我们通过分子动力学模拟在 h-BN 含量增加的过程中, 构建导热通路对 h-BN/SEBS 复合材料热导率的影响。为了简化计算过程, 定性获得热导率增加趋势, 用于模拟使用的 h-BN 的宽度是 2.5 nm, 长度是 7.5 nm, h-BN 的热导率由 RNEMD 计算得到是 186 W/(m·K)。层状材料(包括 h-BN)的热导率随着尺寸的增加会相应增加, 因此, 模拟中使用的小尺寸的 h-BN 的热导率相比于实验中真实使用的 h-BN 的热导率要低。在本章中从 h-BN 相关体系中计算得到的热导率不能在定量上与实验结果一致, 而只能在定性上一致。

我们通过计算多种 h-BN/SEBS 复合体系的热导率变化来研究 h-BN 的含量与几何结构对 h-BN/SEBS 复合材料热导率的影响(图 4-9c)。纯 SEBS 膜的热导率是 0.13 W/(m·K), 加入 10 wt% 的 h-BN 到 SEBS 基体中, h-BN/SEBS 复合膜的热导率增加到 0.33 W/(m·K)。此时, h-BN 片层相互间被 SEBS 隔离开(图 4-9bi), 当 h-BN 的含量增加到 30 wt% 并且 h-BN 在基体中保持彼此孤立状态, h-BN/SEBS 复合膜的热导率约为 0.34 W/(m·K)。

热导率中存在  $0.01 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  的差异可以认为是统计误差,表明在基体中孤立存在的 h-BN 数目的增多不能有效地增加 h-BN/SEBS 复合体系的热导率。然而,在 h-BN/SEBS 体系中的 h-BN 可以接触形成 h-BN 链用于热量传导。当 h-BN 的含量为 30 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜中单个导热链的模型如图 4-9bii 所示, h-BN/SEBS 复合膜的热导率显著增加到  $0.46 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。同样是 30 wt% 的 h-BN 含量, h-BN/SEBS 复合膜的热导率增加了 35%, 这主要是因为 h-BN 片层的搭接形成导热链。在先前报道中已经证实热量主要在复合材料中的层状材料间传导<sup>[303]</sup>。通过计算 h-BN 链的体积,得出 h-BN 链的热导率为  $5.01 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。当连续增加 h-BN 到一个非常高的含量,比如 90 wt%, h-BN/SEBS 体系的热导率应该与模拟计算中使用的尺寸与构型的 h-BN 链的热导率值差不多。由此可见,当 h-BN/SEBS 复合膜中没有形成导热链时,加入 10 wt% 的 h-BN 可显著增加 h-BN/SEBS 复合膜的热导率。进一步增加 h-BN 的含量但还没有形成导热链时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率变化不大。当 h-BN 的含量足够高以至于可以形成导热链,相应的 h-BN/SEBS 复合膜的热导率显著增大。通过计算从俯视图中观察到的 h-BN 的搭接面积与含量间的关系可以定性描述 h-BN 形成导热链的可能性(图 4-9d)。结果表明当 h-BN 的含量高于 40 wt% 时, h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中开始建立导热链,形成导热通路。这个结果与我们在实验中观察到的 h-BN/SEBS 复合膜的热导率的变化趋势一致。在 h-BN/SEBS 复合膜的面外热导率的变化趋势中发现了相似的规律,然而, h-BN/SEBS 复合膜的面外热导率的渗流阈值约为 60 wt%, 不同于面内热导率的渗流阈值(40 wt%)。

h-BN/SEBS 复合膜的面内和面外热导率的渗流阈值依赖于 h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中的排布与取向。由于热压引起 h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中发生取向, h-BN 倾向于在 h-BN/SEBS 复合膜面内方向形成导热通路,这可以通过在 h-BN/SEBS 复合膜中完美取向的 h-BN 的轻微倾斜来解释。当 h-BN 的含量为 40 wt% 和 60 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的断面 SEM 图片如图 4-10a 与 b 所示, h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中高度取向且发生轻微倾斜(图 4-10a 与 b 中的黄色箭头所示)。为了解释构建导热网络的机理,图 4-10c-h 展示了 h-BN 在 SEBS 基体中可能的排布与取向结构模型。图 4-10c 与 f 展示了 h-BN 在 h-BN/SEBS 复合膜中呈现完美取向, h-BN 在 SEBS 基体中孤立,没有形成导热链。但是, h-BN 的轻微倾斜可以引起 h-BN 间的接触,开始形成导热链(图 4-10d 中的红色虚线标识),但是,在这个 h-BN 的含量范围内, h-BN 的轻微倾斜不足以在 h-BN/SEBS 复合膜的面外方向形成导热链(图 4-10g)。即当 h-BN 的含量为 40 wt% 时, h-BN 的轻微倾斜可以在 h-BN/SEBS 复合膜的面内方向形成导热链,而不能在面外方向形成导热链。进一步增加 h-BN 的含量到 60 wt%, h-BN/SEBS 复合膜在面外方向开始形成导热链(图 4-10h),与此同时, h-BN/SEBS 复合膜在面内方向形成的导热链数目增加(图 4-10e)。结果表明, h-BN/SEBS 复合膜在面外方向形成导热链时需要的 h-BN 含量要高于面内方向的。因此, h-BN/SEBS 复合膜在面外方向的渗流阈值要高于面内方向的

渗流阈值。比如，在本章中的 h-BN/SEBS 复合膜面外方向的渗流阈值是 60 wt% 而面内方向的渗流阈值是 40 wt%，这与导热测试结果是一致的。

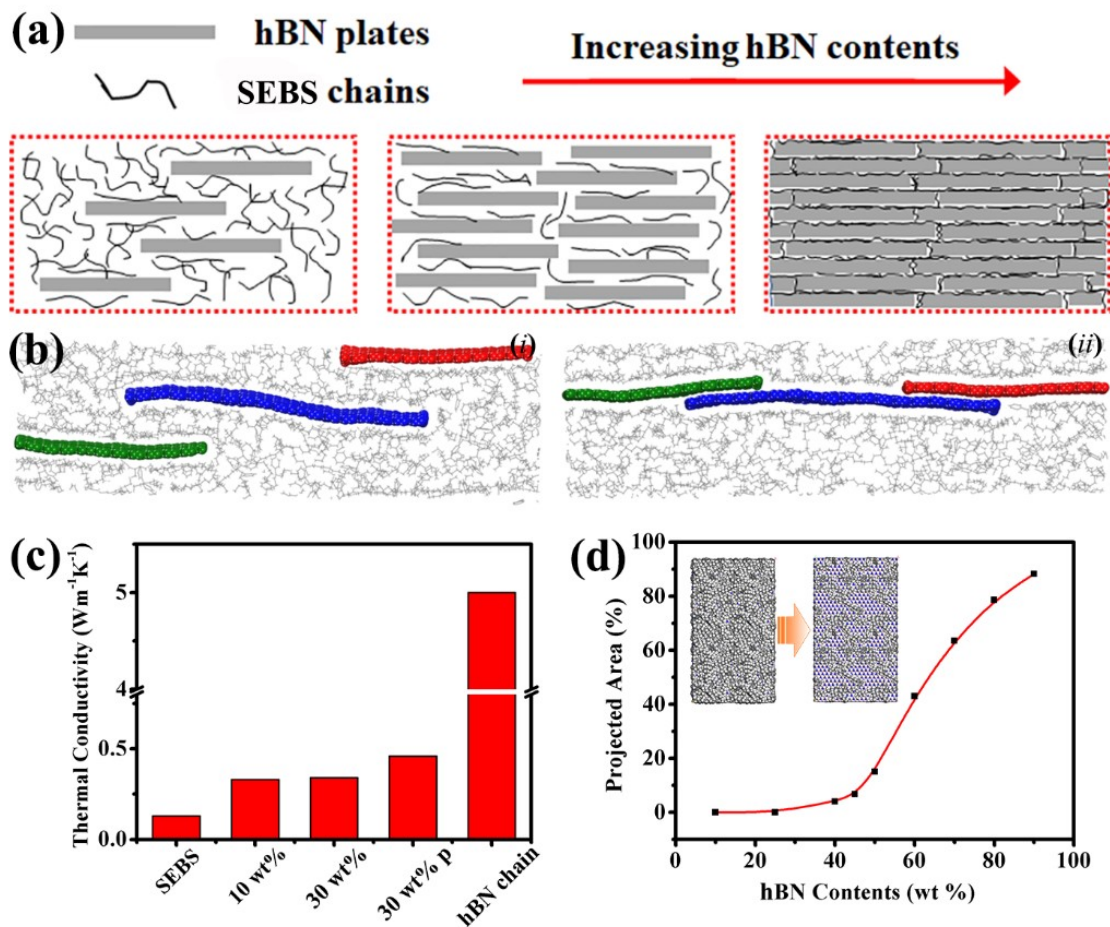


图 4-9 (a) h-BN 在 SEBS 基体中的结构模型；(b) 分子动力学模拟模型：(i) h-BN 片被 SEBS 隔离开；(ii) h-BN 搭接形成导热链；红、绿、蓝色代表三个单独的 h-BN 分子，灰色代表 SEBS 基体；(c) 分子动力学模拟用于计算 h-BN/SEBS 复合膜的热导率与结构的关系。其中，10 wt% 和 30 wt% 代表 h-BN 的含量，“30 wt% p” 中的“p” 代表 h-BN 搭接形成导热链，当 h-BN 的搭接面积不是零代表形成了 h-BN 导热链；(d) 俯视下，h-BN 的搭接面积与 h-BN 含量的关系，内置：当 h-BN 的含量为 25 wt% 和 50 wt% 时，h-BN/SEBS 复合膜的俯视图模型

Figure 4-9 (a) Schematic models of h-BN in SEBS matrix. (b) Molecular dynamics simulation models: (i) The heat transfer paths are not constructed by h-BN. (ii) The heat transfer paths are constructed by h-BN. The red, blue and green present three individual h-BN molecules, and the grey presents the SEBS matrix. (c) The molecular dynamics simulation for computing thermal conductivity of different structures. The “p” in “30 wt% p” represents the construction of thermally conductive paths. An h-BN chain is constructed when the h-BN projected area is not equal to zero. (d) The variations of projected area that is occupied by h-BN with h-BN contents from the top-view. Inset: the models from the top-view of h-BN/SEBS composites with 25 wt% and 50 wt% h-BN

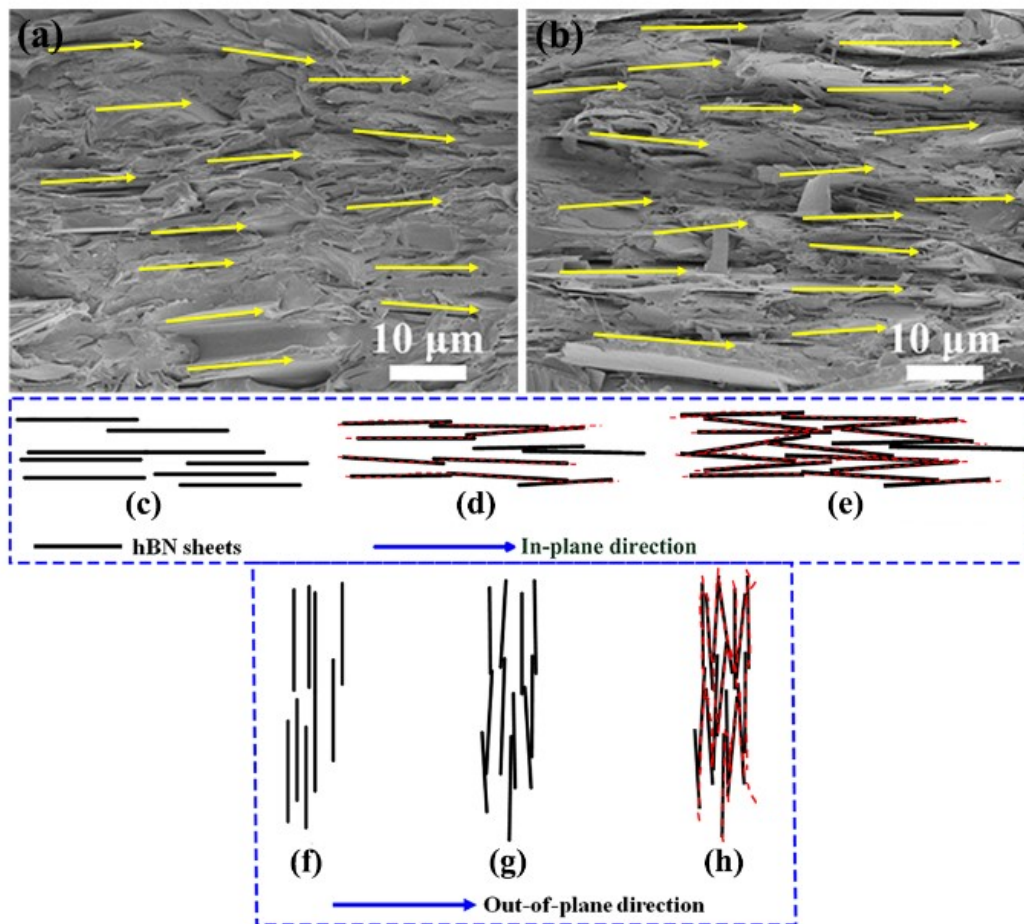


图 4-10 当 h-BN 的含量为 40 wt% (a) 与 60 wt% (b) 时, h-BN/SEBS 复合膜的断面 SEM 图; (c-h) h-BN/SEBS 复合膜中 h-BN 的模型示意图; 红色虚线指代热流

Figure 4-10 Cross-sectional SEM images of 40 wt% (a) and 60 wt% (b) h-BN/SEBS composite films. (c-h) Schematic models of h-BN in h-BN/SEBS composite films. The red dotted line represents heat flow

#### 4.3.4 热膨胀性能研究

聚合物基复合材料的形状稳定性对于电子设备的可靠性有重大影响, 可以由 CTE 值表征。使用 TMA 可以测试获得 h-BN/SEBS 复合膜沿着取向方向的线性 CTE 值。如图 4-11 所示, 随着 h-BN 的含量增加, h-BN/SEBS 复合膜的 CTE 值降低, 纯 SEBS 膜的 CTE 值是 149 ppm/K, 然而, 当 h-BN 的含量为 20 wt%、40 wt%、60 wt% 与 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的 CTE 值分别为 96 ppm/K、78 ppm/K、50 ppm/K 和 16 ppm/K。这主要是因为 h-BN/SEBS 复合膜中引入了低膨胀系数的 h-BN, 可以有效限制聚合物链的移动<sup>[43,113]</sup>。此外, 因为 h-BN 具有各向异性特征 (h-BN 的面内 CTE 值是 -2.7 ppm/K, 而面外 CTE 值是 38 ppm/K)<sup>[43,46]</sup>。h-BN 的取向可以更加有效地限制 SEBS 分子链的移动, 特别是沿着 h-BN 的取向方向, h-BN 的负的面内 CTE 值有利于降低 h-BN/SEBS 复合膜的 CTE 值。

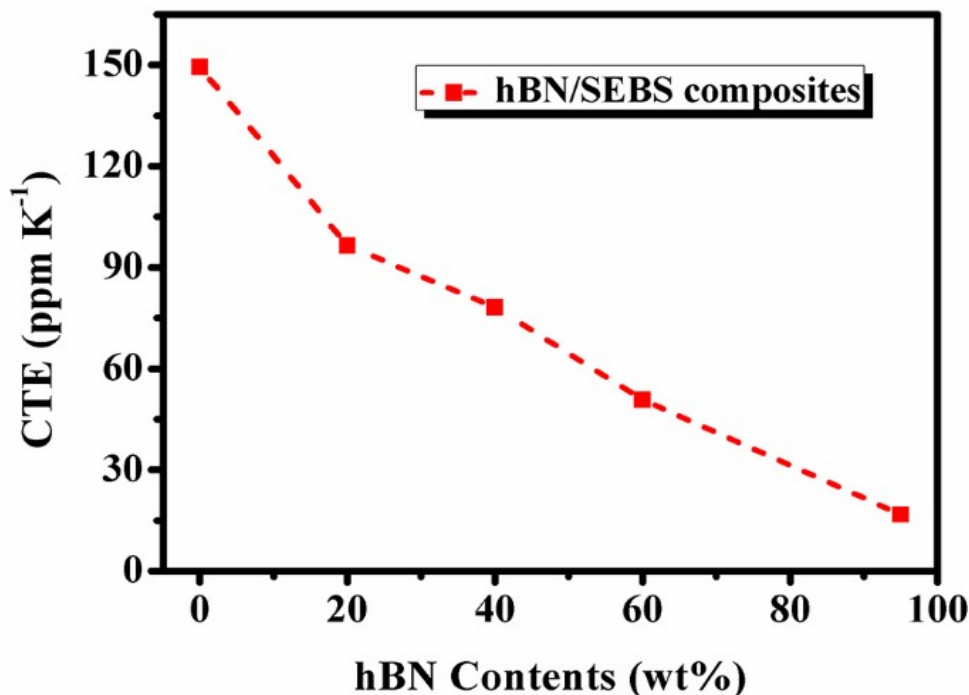


图 4-11 h-BN/SEBS 复合膜的 CTE 值

Figure 4-11 CTE values of h-BN/SEBS composite films

#### 4.3.5 力学性能研究

h-BN/SEBS 复合膜的力学性能与 h-BN 含量的关系曲线如图 4-12 所示,详细的力学性能数据如表 4-3 所示。相比于纯 SEBS 膜,随着 h-BN 含量增加, h-BN/SEBS 复合膜的杨氏模量增加,主要是因为高的 h-BN 含量与 h-BN 的高度取向排布可以有效地限制 h-BN/SEBS 复合膜的形变。但是,相应的 h-BN/SEBS 复合膜的断裂应力与断裂应变降低。纯 SEBS 膜的断裂应力是  $21.4 \pm 2.1$  MPa, 断裂应变是  $12.779 \pm 3.067\%$ 。当 h-BN 的含量为 20 wt%时, h-BN/SEBS 复合膜的断裂应力和断裂应变分别为  $8.1 \pm 0.5$  MPa 和  $6.592 \pm 0.751\%$ 。当 h-BN 的含量为 40 wt%、60 wt%、95 wt%时, h-BN/SEBS 复合膜的断裂应变分别为  $0.142 \pm 0.017\%$ 、 $0.026 \pm 0.003\%$ 、 $0.005 \pm 0.0005\%$ 。相应的断裂应力轻微降低,分别是  $4.2 \pm 0.2$  MPa、 $3.7 \pm 0.2$  MPa、 $2.6 \pm 0.1$  MPa。这主要是因为 h-BN 的大径厚比以及取向结构限制了聚合物链的移动,当 h-BN 的含量增加时,这个限制作用更加明显<sup>[304]</sup>。此外,在更高的 h-BN 含量下更易产生 h-BN 的应力集中,导致 h-BN/SEBS 复合膜在拉伸过程中发生断裂<sup>[305]</sup>。

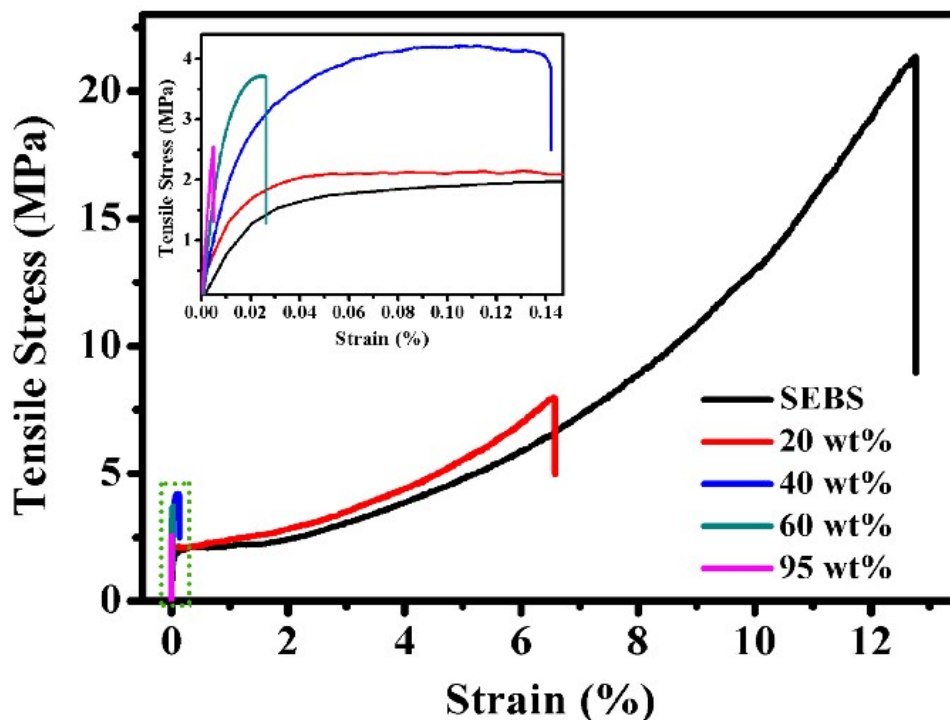


图 4-12 h-BN/SEBS 复合膜的应力-应变曲线

Figure 4-12 Stress-strain plots of h-BN/SEBS composite films

表 4-3 h-BN/SEBS 复合膜的力学性能数据

Table 4-3 Mechanical properties of h-BN/SEBS composite films

样品	杨氏模量 (MPa)	断裂应变 (%)	断裂应力 (MPa)
SEBS	72.8±13.1	12.779±3.067	21.4±2.1
20 wt% h-BN/SEBS	88.4±10.1	6.592±0.751	8.1±0.5
40 wt% h-BN/SEBS	176±12	0.142±0.017	4.2±0.2
60 wt% h-BN/SEBS	313±31	0.026±0.003	3.7±0.2
95 wt% h-BN/SEBS	636±81	0.005±0.0005	2.6±0.1

#### 4.3.6 应用模拟

h-BN/SEBS 复合膜被粘结到电脑的 CPU 上进行热管理应用模拟。固定 CPU 的输出功率为 60%，测试样条的尺寸是 20 mm（长）×20 mm（宽）×0.1 mm（厚），测试时间是 3200 s。样品从室温下开始加热以保证 CPU 的温度达到稳定状态用于比较。在实验过程中，室温稳定在 25 °C。表 4-4 总结了纯 SEBS 膜与 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜的稳态温度。对于纯 SEBS 膜置入的 CPU 设备，CPU 的稳态温度为 58 °C，而使用 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜，CPU 的散热能力明显改善，经过 3200 s 后，相应的稳态温度降低到 54 °C。CPU 运行时的温度与时间的关系如图 4-13 所示，表明了 h-BN/SEBS 复合膜具有出色的散热能力。

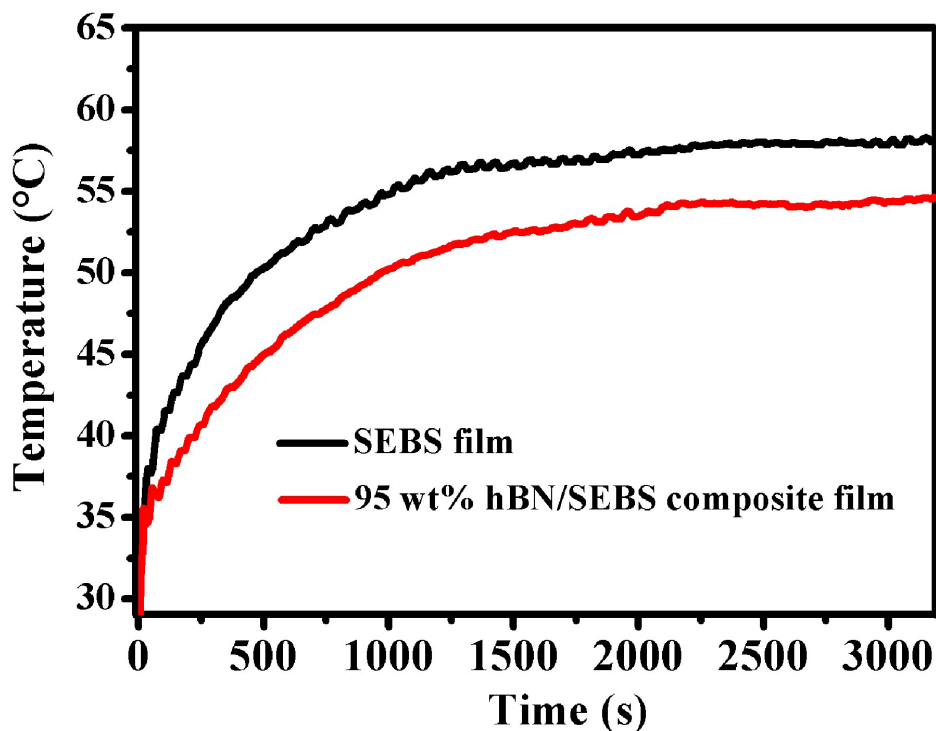


图 4-13 CPU 运行时的温度变化曲线

Figure 4-13 Temperature variations of the working CPU

表 4-4 纯 SEBS 膜与 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜的稳态温度<sup>a</sup>Table 4-4 Stable temperatures of SEBS and 95 wt% h-BN/SEBS composite film<sup>a</sup>

	稳态温度/°C				
$T_p$	58.1	58.2	57.8	57.9	58.0
$T_c$	54.2	54.3	54.0	53.8	53.8
$\Delta T$	3.9	3.9	3.8	4.1	4.2

<sup>a</sup>  $T_p$  代表纯 SEBS 膜对应的稳态温度； $T_c$  代表 95 wt% h-BN/SEBS 复合膜对应的稳态温度； $\Delta T$  代表从纯 SEBS 膜到 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜对应的稳态温度的降低值

#### 4.4 本章小结

综上所述,我们联合球磨过程与热压处理制备有序排列 h-BN/SEBS 复合膜。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜的热导率约为 45 W/(m·K)。基于 h-BN/SEBS 复合膜的这种有序排列且可控的结构,使用分子动力学模拟证实有序排列 h-BN/SEBS 复合膜的导热机理可使用导热通路理论解释。结合导热测试结果,得出 h-BN/SEBS 复合膜的面内与面外热的渗流阈值分别为 40 wt% 与 60 wt%。随着 h-BN 含量增加, h-BN/SEBS 复合膜的热膨胀系数降低,杨氏模量增加、断裂应力和断裂应变降低。h-BN 含量为 95 wt% 的 SEBS 复合膜仍然具有一定的断裂应力 (2.6 MPa),表明 h-BN/SEBS 复合膜具有优异的力学强度。

## 第5章 氮化硼/环氧树脂复合材料

### 5.1 引言

上述章节主要是叙述水平方向取向的 h-BN/聚合物复合材料的制备。一般地，我们对于 h-BN/聚合物复合材料在水平方向的热导率研究较多，主要是因为 h-BN 本身超高的径厚比更倾向于沿着面内方向发生取向。然而，h-BN/聚合物复合材料在垂直方向的热导率研究较少。但是，在部分热界面材料中，需要在垂直方向具有高热导率的复合材料。因此，在这一章节，我们改进 h-BN/EP 复合材料的制备方法，制备在垂直方向具有高热导率的 EP 复合材料。

随着电子元器件的微型化、轻薄化、集成化，其在运行过程中产生的热量迅速积累、增加，这些累积的热量需要及时散出以保证设备运行稳定<sup>[1-3]</sup>。因此，电子元器件产生的热量需要及时传导到散热片。电子元器件之间的接触大部分是刚性材料（比如金属）间的接触，两个硬的平面接触的主要模式是三点接触，导致器件与散热片之间难以实现完美接触，是一个相对较弱的热接触<sup>[306]</sup>。在这些空隙中填充有大量的空气，空气的热导率很低（0.0267 W/(m·K)），使得热量在器件与散热片间的传递效率很低。通过置入一个高热导率的材料到电子元器件与散热片之间以填充这些空隙，增加热量从器件传导到散热片的效率，可以有效地解决这个问题。这个高热导率的填充材料称为热界面材料，它是填充在散热器和热源中间部分的传热材料，使两个金属界面间形成紧密接触，从而提高散热器的散热效率。由于热量传递的方向主要是纵向传输，所以要求热界面材料在垂直方向具有较高的热导率。聚合物由于低成本、易加工，聚合物基复合材料成为很有前景的热界面材料。聚合物（如：EP、SiR）的热导率是 0.1-0.3 W/(m·K)，这个热导率难以满足先进电子设备对导热材料的要求。在聚合物基体中填充高热导率的填料可以改善聚合物基复合材料的导热性能。由于部分热界面材料对绝缘性能有严格的要求，因此，具有高热导率的绝缘无机陶瓷填料如：AlN<sup>[50,236-239]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[240-242]</sup>、BN<sup>[29,222,242,244]</sup>被用于填充聚合物以改善材料的综合导热性能。

h-BN，是一种二维片状材料，结构类似于石墨烯，单个 h-BN 片层由蜂窝状的六方晶格组成，具有轻质、高热导率、宽带隙的特征，这些优异的特性使得 h-BN 成为热界面材料的优选填料<sup>[44,86,110,307]</sup>。然而，h-BN 的热导率呈现各向异性，面内导热率是 600 W/(m·K)，面外热导率是 30 W/(m·K)<sup>[43]</sup>。这种固有的特性使得制备垂直方向具有高热导率的 h-BN/聚合物复合材料非常困难。利用 h-BN 面内高的热导率，使 h-BN 在聚合物基体中呈现垂直取向可极大改善 h-BN/聚合物复合材料在垂直方向的导热性能。因此，发展简易的制备 h-BN 在聚合物基体中呈现垂直取向的 h-BN/聚合物复合材料非常重要。

使 h-BN 取向的方法主要包括：流延法<sup>[47]</sup>、磁场辅助取向法<sup>[43,211,212,214]</sup>、震荡剪切

法<sup>[201]</sup>、电场辅助取向法<sup>[215]</sup>、静电纺丝法<sup>[308]</sup>等。其中，流延法、震荡剪切法和静电纺丝法可以实现片状填料沿着聚合物流动方向发生取向。在重力场的作用下，h-BN 倾向于沿着水平方向发生取向<sup>[244,265]</sup>。最近，Zhi 等<sup>[244]</sup>使用真空辅助抽滤法制备高 BNNT 含量的 BNNT/PMMA 复合材料，当 BNNT 的含量为 24 wt%时，BNNT/PMMA 复合材料的热导率为 3.16 W/(m·K)。随后，Li 等<sup>[265]</sup>使用类似的方法制备多层石墨烯/EP 复合材料，获得优异的热导率（32.54 W/(m·K)）。在这些研究中，由于真空辅助抽滤引起的重力场作用，具有高径厚比的片状填料倾向于沿着面内方向发生取向。与此同时，在负压的作用下，更易形成致密结构的样品，降低了复合材料的孔隙率，从而减小复合材料的界面热阻，提高复合材料的综合热导率。这些方法适用于制备 h-BN 在聚合物基体中水平方向取向的材料。通过施加外部磁场，片状填料在聚合物基体中的取向和排布可准确调控<sup>[210,214]</sup>。该方法依赖于填充粒子表面包覆的超顺磁性的纳米粒子。这些粒子固有超强的磁场感应<sup>[210]</sup>，可使改性后的填料在聚合物基体中能对磁场产生感应<sup>[210,214,309]</sup>，随后可调控外部磁场的方向来改变填料在低粘度的悬浮液中的取向方向；接着，在固化过程中将填料特定的分散与排布方式固定，得到最终填料呈现高度取向的复合材料。此外，改性的 BNNS 在 SiR 基体中可以通过电场辅助发生垂直方向的取向，取向的原理与施加磁场时类似<sup>[215]</sup>。通过施加磁场或电场，可以实现片状填料在聚合物基体中沿着垂直方向的取向。但是，这两种取向过程都需要额外的电场设置或者对 h-BN 进行特殊的处理，这些都会降低实验方法的效率和可靠性。

使用真空辅助抽滤法制备取向复合材料是一种相对操作简单且可实现高填料含量取向的方法，这对于获得高热导率的复合材料非常重要。基于这个方法，我们采用抽滤后切片随后翻转 90° 的方式（抽滤-切片-浸泡法）制备 h-BN 在垂直方向高度取向的 h-BN/EP 复合材料。具体操作：先使用真空辅助抽滤法制备 h-BN 块材，此时 h-BN 沿着面内方向（x-y 方向）取向，随后切片并翻转 90°实现 h-BN 在垂直方向（z 方向）的取向，接着在 EP 中浸泡后固化，获得 h-BN 呈现垂直取向的 h-BN/EP 复合材料。由于 h-BN 在垂直方向的高度取向，h-BN/EP 复合材料表现出优异的导热性能。这个方法操作简单、效率高、成本低，在大规模制备电子设备冷却用先进热界面材料领域具有极大的应用价值。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 原料

- (1) h-BN，片径：10-30  $\mu\text{m}$ ，纯度：>99.5%，丹东日进科技有限公司生产；
- (2) 双酚 A 型 EP，牌号 Epon 828，江苏泰瑞化工有限公司生产；
- (3) 甲基六氢邻苯二甲酸酐（HMPA），分析纯，EP 固化剂，惠城化工有限公司生产；

(4) 2, 4, 6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30), 分析纯, EP 固化剂促进剂, 购于国药集团化学试剂有限公司。

## 5.2.2 实验样品的制备

### 5.2.2.1 h-BN/EP 复合材料的制备

首先, 将 8.5 g h-BN 与 150 mL 乙醇混合, 先搅拌 5 min 后超声 15 min, 获得 h-BN 的乙醇分散液。接着, 将 h-BN 的乙醇分散液真空抽滤, 获得湿的“h-BN 蛋糕”, 使用刀片在“h-BN 蛋糕”上纵向切割, 得到厚度大约为 1 mm 的 h-BN 薄片, 经过 90°翻转后平铺在平整的铝箔上。然后, 从 EP 单体、HMPA (EP: HMPA=1: 0.85) 与 DMP-30 的混合溶液中取出少量使用丙酮稀释, 滴加到事先制备好的 h-BN 薄片上, 静置过夜。最后, 未固化的 h-BN/EP 复合材料放入真空烘箱中真空脱气 1 h, 100 °C 下固化 2 h, 得到固化完全的 h-BN/EP 复合材料。使用 2000 目的砂纸打磨制备的 h-BN/EP 复合材料, 获得表面平整的 h-BN/EP 复合材料。通过调节 EP 的丙酮溶液的浓度可以制备多种 h-BN 含量的 h-BN/EP 复合材料。

### 5.2.2.2 对比样品的制备

为了证实抽滤-切片-浸泡法的优势, 我们使用普通搅拌共混的方式制备 h-BN/EP 复合材料。具体操作步骤如下: 3.5 g h-BN 分散到一定量的丙酮中, 得到 h-BN 的丙酮分散液。接着, 将该分散液滴加到 4 g 的 EP 与 HMPA 的混合溶液 (EP: HMPA=1: 0.85) 中, 使用磁子搅拌 4 h, 得到 h-BN、EP、HMPA 分散均匀的混合溶液。随后向该混合溶液中滴加 0.18 g 的 DMP-30, 搅拌 30 分钟。将最终获得的混合溶液倒入磨具, 真空脱气 12 h, 直到再没有任何质量损失, 最后在 100 °C 下固化 2 h, 得到无序混合的 h-BN/EP 复合材料。

### 5.2.2.3 导热性能测试

导热性能的测试方法详见 2.2.2.3 节。

## 5.2.3 表征

SEM: Hitachi S-4800, 日立, 加速电压 5kV;

SEM: Quanta 400 FEG, FEI, 美国;

EDS: 与 SEM (Quanta 400 FEG, FEI) 联用;

XRD: D8 Advance, Bruker AXS, 德国, 测试条件是: 铜靶, Cu K $\alpha$  线, 波长为  $\lambda=0.154178$  nm, 测试时工作电流是 40 mA, 工作电压是 40 kV, 扫描速度是 0.02°/s, 扫描范围是 10°-80°;

Raman: LabRam HR 800 UV NIR, 波长为 532 nm;

TGA: TG 209 F1 热分析仪, 德国 NETZSCH 公司, 升温速率为 10 °C/ min, 气体

氛围为空气，气体流量为 20 mL/s，温度区间为室温-800 °C；

DSC: 200 F3, 德国 NETZSCH 公司；

拉伸样品的制备标准是 ASTM D-638；

液压万能材料试验机: Instron 3365, Instron Corporation, 美国, 拉伸速度为 2 mm/min；

LFA: LFA 447, 德国 NETZSCH 公司；

红外热成像仪: A325sc 红外数码相机。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 h-BN 的表征

使用 SEM 表征 h-BN 的形貌和尺寸 (图 5-1a), h-BN 是片状的, 表面光滑, 横向尺寸为 10-30  $\mu\text{m}$ 。大小不一的 h-BN 混合有利于复合材料的导热性能。大尺寸的 h-BN 在复合材料中提供主要的导热通路, 小尺寸的 h-BN 桥联大尺寸的 h-BN<sup>[222]</sup>。EDS 结果显示原始的 h-BN 粉末由 B 元素和 N 元素组成 (图 5-1b)。此外, Raman 和 XRD 用于表征原始的 h-BN 粉末, 1367  $\text{cm}^{-1}$  处尖锐的 Raman 峰表明原始的 h-BN 粉末质量较好 (图 5-1c)。这是因为该频率是 h-BN 的特征 Raman 峰, 属于高频  $E_{2g}$  模振动<sup>[47]</sup>。原始的 h-BN 粉末具有完整的六方晶格结构, 在 26.9°、41.6°和 54.9°处出现的 XRD 衍射峰分别属于 h-BN 的 (002)、(100) 和 (004) 晶面 (图 5-1d)。从 MDI Jade 数据库获得, 这些属于 h-BN 的特征 XRD 衍射峰, 并且没有观测到其它的杂质相, 证实原始 h-BN 粉末纯度较高。高结晶度的 h-BN 有利于改善复合材料的热学性能和力学性能。

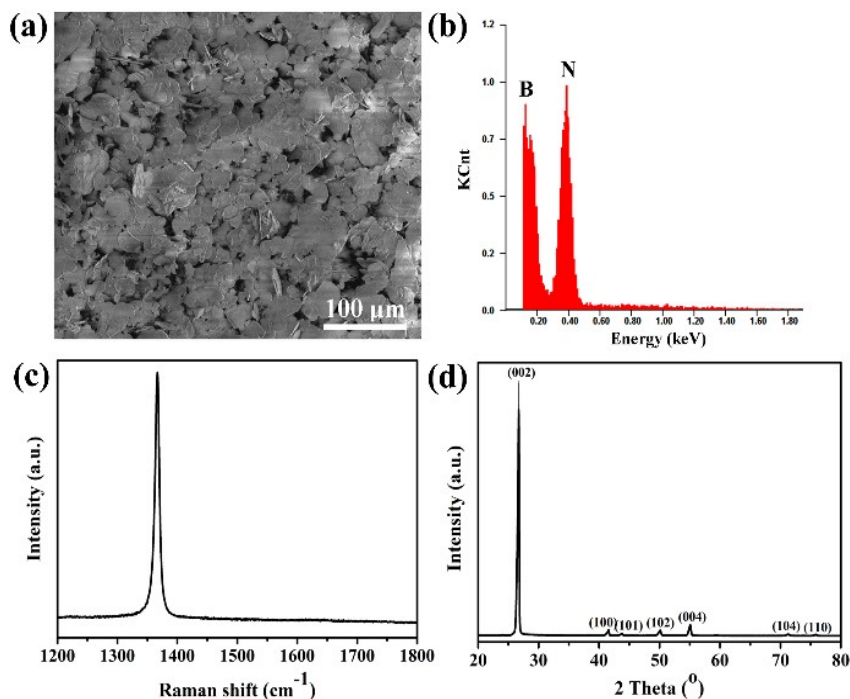


图 5-1 h-BN 微米片: (a) SEM 图片; (b) EDS 元素分析; (c) Raman 图谱; (d) XRD 图谱

Figure 5-1 SEM image (a), EDS analysis (b), Raman spectrum (c) and XRD spectrum (d) of h-BN

### 5.3.2 h-BN/EP 复合材料的制备

抽滤-切片-浸泡法被发展用于实现 h-BN 在 EP 复合材料中的垂直取向排列(图 5-2)。如图 5-2a 所示, h-BN 分散液在真空辅助抽滤的作用下发生沉降, 形成水平取向的 ( $x$ - $y$  方向)、紧密堆积的块材(图 5-2b), 即 h-BN “蛋糕”(图 5-2c、c1)。用刀片从纵向方向切割 h-BN “蛋糕”(图 5-2c2), 随后将切出来的 h-BN 薄片翻转  $90^\circ$  后平铺在平整的台面上(图 5-2d、c3、c4、c5、c6)。原来通过真空辅助抽滤获得水平方向 ( $x$ - $y$  方向)取向的 h-BN 经过翻转  $90^\circ$  后, 在制备得到的样品中呈现垂直方向 ( $z$  方向)取向排布。接着, 将稀释的 EP 滴加到 h-BN 薄片上, 经过固化成型过程, 获得 h-BN 在 EP 中呈现垂直取向排列的 h-BN/EP 复合材料, 使用 2000 目的砂纸打磨 h-BN/EP 复合材料得到最终产品。图 5-2e 展示了直径为 2 cm 的 h-BN/EP 复合材料的光学图片。与此同时, 我们采用普通搅拌共混的方法制备 h-BN/EP 复合材料用作对比样品。

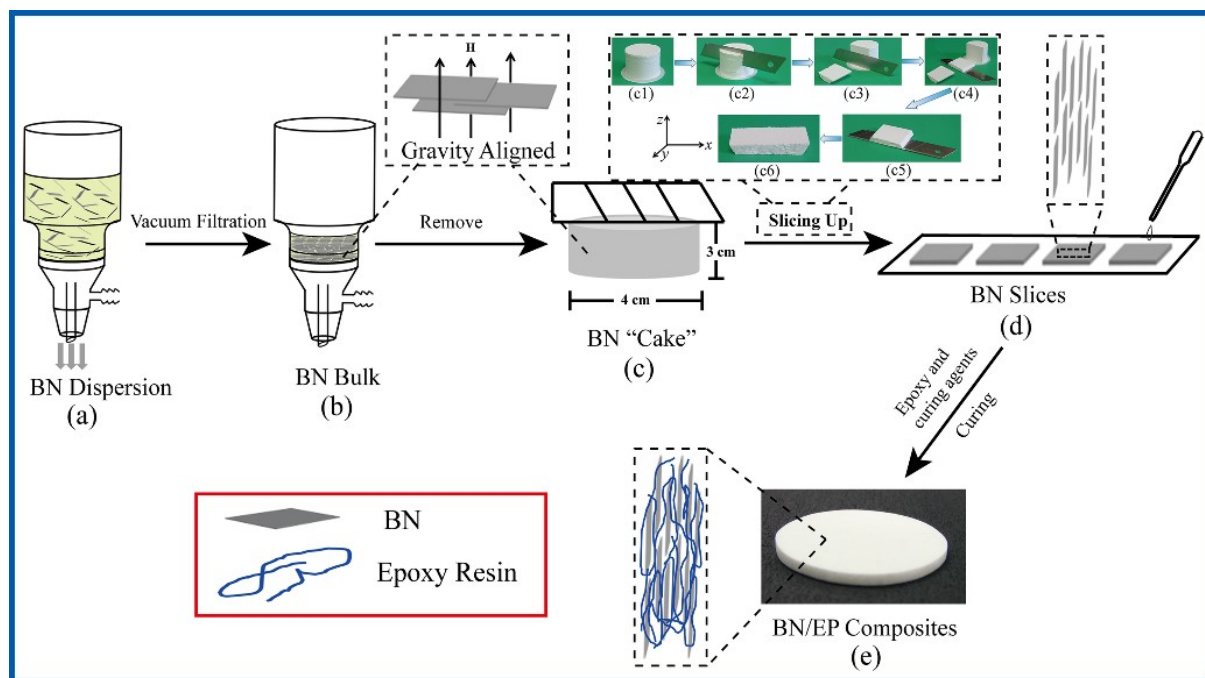


图 5-2 h-BN/EP 复合材料的制备过程示意图

Figure 5-2 Preparation of h-BN/EP composites

### 5.3.3 h-BN/EP 复合材料的形貌与结构分析

#### 5.3.3.1 TGA 分析

h-BN/EP 复合材料中的 h-BN 的含量通过 TGA 测试得到。图 5-3 展示了 h-BN、EP、h-BN/EP 复合材料的 TGA 曲线。从这些曲线中, 我们可以观察到原始的 h-BN 直到  $700^\circ\text{C}$  也没有发生明显失重。而 h-BN/EP 复合材料从室温到  $700^\circ\text{C}$  之间有三个阶段的失重, 第一个阶段的失重发生在  $145\text{-}270^\circ\text{C}$ , 主要由低分子量组分的降解导致。第二个阶段的失重发生在  $270\text{-}420^\circ\text{C}$ , 主要由 EP 的分解引起的。最后一个阶段的失重发生在

420-620 °C, 归因于 EP 中的残余碳在空气中的燃烧。在 620 °C 以上, 几乎没有发生失重。高于这个温度, 所有的有机物会全部分解挥发。因此, 我们通过计算复合材料在 700 °C 的残余失重来获得 h-BN 的含量, 计算结果显示 h-BN 在 h-BN/EP 复合材料中的含量分别是 31 vol%、34 vol%、37 vol%、40 vol%和 44 vol%。

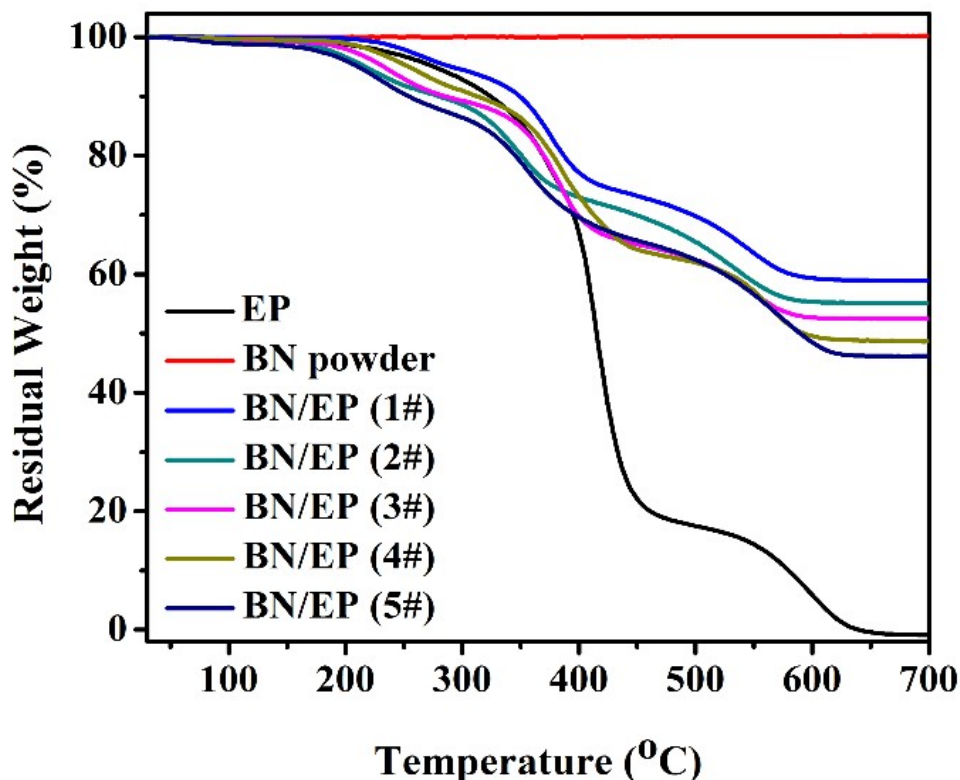


图 5-3 h-BN/EP 复合材料的 TGA 曲线

Figure 5-3 TGA curves of h-BN/EP composites

### 5.3.3.2 SEM 分析

我们使用 SEM 来表征 h-BN/EP 复合材料的结构。从复合材料的断面 SEM 图片中可以观察到, 通过抽滤-切片-浸泡法制备的复合材料中的 h-BN 在垂直方向的取向性很好 (图 5-4b 的箭头方向), 同时通过 h-BN/EP 复合材料的俯视图也可以观察到这种取向结构 (图 5-4c)。与之形成鲜明对比的是, 普通搅拌共混得到的复合材料中的 h-BN 是无序排列的 (图 5-4a), 主要是由于缺少额外的取向力。聚合物基体中的 h-BN 呈现垂直取向可以增加 h-BN 在垂直方向上的接触通道, 从而增加导热通路, 有利于声子在这个方向上的传播。此外, 由于 h-BN 具有优异的面内热导率, h-BN/EP 复合材料在垂直方向的热导率将会大大增加。

我们选择代表性的 SEM 图片统计了 h-BN 的垂直取向度。为了量化表征 h-BN 微米片的取向水平, 我们测量了 h-BN 微米片的方位角。90°代表 h-BN 是垂直取向的而 0°代表 h-BN 是水平取向的, 统计分析的结果使用分布直方图展示 (图 5-4d)。“P”定

义为 h-BN 微米片的方位角高于  $45^\circ$  的含量, 结果显示大约 78% 的 h-BN 微米片的方位角大于  $45^\circ$ , 表明 h-BN/EP 复合材料中大部分的 h-BN 都是垂直取向的。

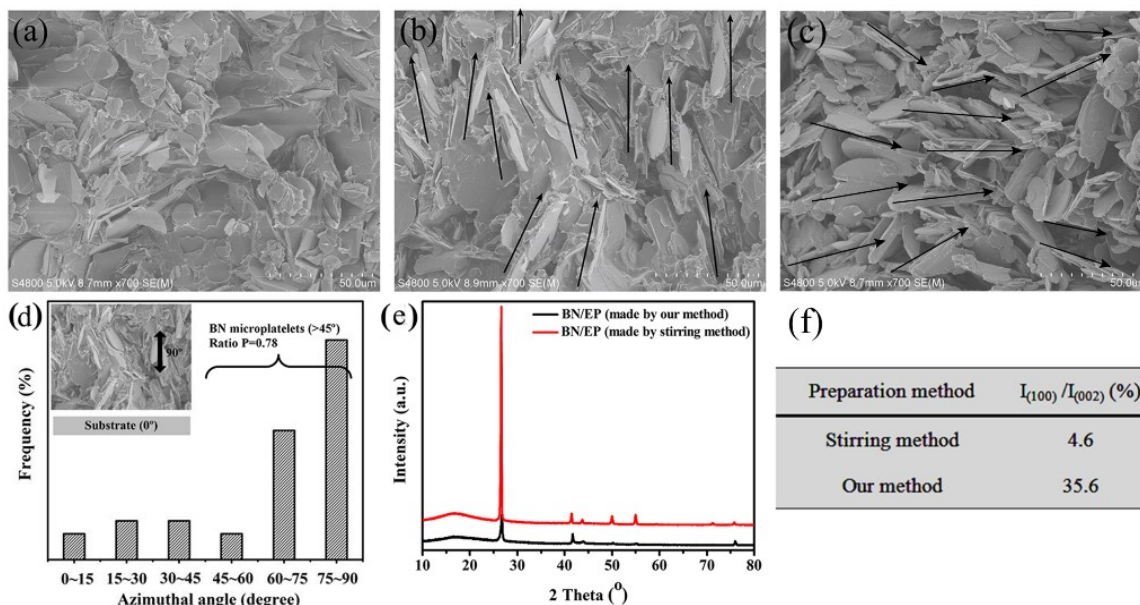


图 5-4 (a) 普通搅拌共混制备的 h-BN/EP 复合材料的断面 SEM 图; 抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料的断面 (b) 和表面 (c) SEM 图; (d) 基于基底的 h-BN 角度分布直方图; (e) h-BN/EP 复合材料的 XRD 曲线; (f) h-BN/EP 复合材料的 XRD 曲线中的 (100) 与 (002) 峰强度的比值

Figure 5-4 SEM images of h-BN/EP composites prepared by stirring method (a) and vacuum filtration-slicing up-infiltration method (b, c). (d) Angle distribution of h-BN against the support. (e) XRD analysis of h-BN/EP composites. (f) The relative intensity of (100) to (002) peak of h-BN/EP composites

### 5.3.3.3 XRD 分析

我们使用 XRD 分析进一步证实了 h-BN/EP 复合材料中的填料的取向结构(图 5-4e),  $26.9^\circ$  处的衍射峰代表 (002) 晶面而  $41.6^\circ$  处的衍射峰代表 (100) 晶面, (100) 与 (002) 衍射峰的强度的比值代表 h-BN 在 h-BN/EP 复合材料中的取向度<sup>[43,47,214]</sup>。基于此, 我们得到通过普通搅拌法与抽滤-切片-浸泡法得到的 h-BN/EP 复合材料的取向度分别为 4.6% 与 35.6%, 表明使用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料中的填料的取向效果更好, 这个结果与 SEM 的观察结果是一致的。

### 5.3.4 导热性能研究

图 5-5a 展示了 h-BN/EP 复合材料的热导率与 h-BN 含量的关系。随着 h-BN 含量增加, h-BN/EP 复合材料的热导率呈现增长趋势。在相同的 h-BN 含量下, 使用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料的热导率是普通搅拌混合法制备的复合材料的热导率的两倍以上。这主要是因为大量的 h-BN 经过切片后翻转  $90^\circ$  的步骤后, 沿着 h-BN/EP 复合材料的垂直方向发生取向。由于 h-BN 的各向异性热导率特征, h-BN/EP 复合材料

在 h-BN 的取向方向上可以形成更多的导热通路，使得 h-BN/EP 复合材料在该方向上的热量传输性能大大改善<sup>[86]</sup>。此外，通过真空辅助抽滤法得到的 h-BN/EP 复合材料的结构紧凑，减小了 h-BN/EP 复合材料的界面热阻，进一步改善了 h-BN/EP 复合材料的导热性能。取向排布与紧密堆积的结构有利于增加 h-BN/EP 复合材料的热导率。

### 5.3.5 应用模拟

我们将使用两种方法制备的 h-BN/EP 复合材料进行热管理应用模拟。对比两种方法制备的 h-BN/EP 复合材料在升温过程中呈现的热成像效果，并使用红外热成像仪记录（图 5-5b）。右侧为使用抽滤-切片-浸泡法制备的样品，在同一个加热板和相同加热温度（120 °C）下，随着时间增加，样品表面温度的变化相比于使用普通搅拌共混法制备的样品更快，这是因为使用抽滤-切片-浸泡法制备的样品在垂直方向的热导率更高，其导热更快，使得样品表面的温升更快。

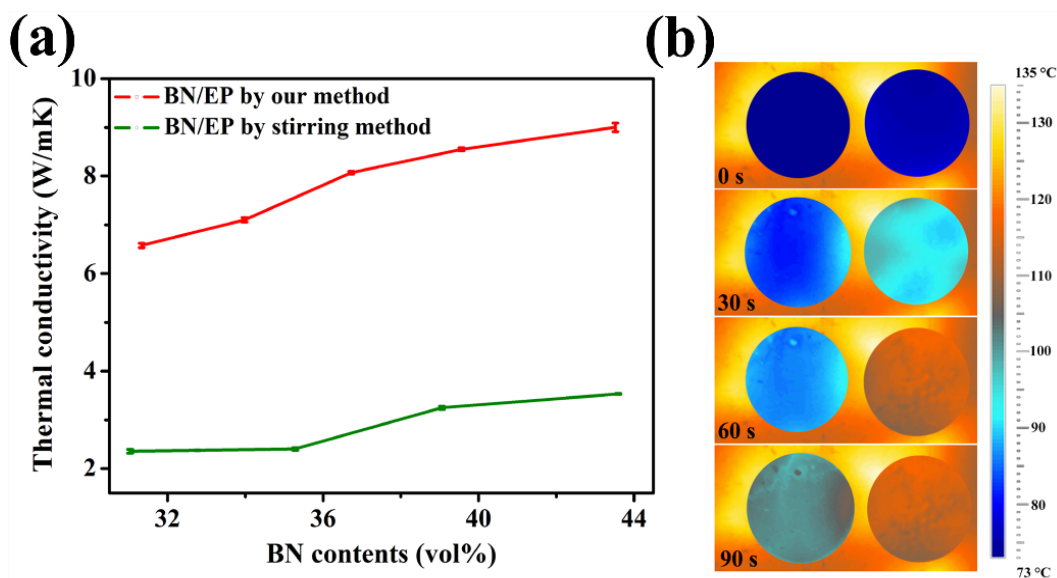


图 5-5 (a) h-BN/EP 复合材料的热导率与 h-BN 含量的关系；(b) h-BN/EP 复合材料的热成像图片

Figure 5-5 (a) Thermal conductivity variations of h-BN/EP composites with h-BN contents. (b) Thermal images of h-BN/EP composites

复合材料的热导率增加率（TCE）的计算依据公式（5-1）

$$\eta(\%) = \frac{K - K_m}{K_m} \times 100 \quad (5-1)$$

式中：

K —— 复合材料的热导率/W/(m·K)；

K<sub>m</sub> —— 基体材料的热导率/W/(m·K)。

表 5-1 总结了一些典型的 h-BN/聚合物复合材料的 TCE。为了使复合材料达到较高的热导率,一方面需要非常高的填料含量,另一方面需要界面热阻最小化。Okamoto 等<sup>[196]</sup>使用浸润法制备 h-BN/PBT 复合材料,当 h-BN 的含量为 70 vol%时,TCE 值约为 5138 %,在已经报道的 h-BN/聚合物复合材料中是最高的。这种出色的导热效果主要是因为 h-BN 表面吸附了氯磺酸,对 h-BN 与 PBT 基体间的相容性改善效果明显。Xu 等<sup>[29]</sup>使用硅烷偶联剂修饰 h-BN,制备 h-BN/EP 复合材料,最高热导率约为 10.3 W/(m·K)。但是,修饰 h-BN 需要对 h-BN 进行严格的前处理,步骤繁琐、成本较高,降低了 h-BN/聚合物复合材料的制备效率,此外,修饰过程容易破坏 h-BN 的晶体结构,不利于最终复合材料的热导率。值得注意的是,这些高的热导率都是样品面内方向的,垂直方向的热导率普遍较低。抽滤-切片-浸泡法充分利用 h-BN 本身面内方向的高热导率,使 h-BN 在聚合物基体中沿着垂直方向取向排列,在复合材料中构建良好的垂直导热通道。随后,聚合物基体通过浸润法填充垂直排布的 h-BN 块材的间隙,接着,固化成型制备 h-BN/EP 复合材料。当 h-BN 含量为 44 vol%时,h-BN/EP 复合材料的 TCE 达到 4400%,接近已经报道的经过修饰的复合材料在水平方向的热导率,表明采用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料在垂直方向具有出色的热量传导能力。

表 5-1 h-BN/聚合物复合材料的热导率与 TCE 值

Table 5-1 Thermal conductivity and TCE values of h-BN-filled composites

填料	基体	热导率/(W/m·K)	TCE (%)	填料含量	使用方法	参考文献
h-BN	PMMA	2.6	767	12 wt%	浸润法	[197]
h-BN	PA6	2.5	948	40 wt%	熔融混合	[296]
h-BN	PS	1.1	1375	67 vol%	原位聚合	[203]
h-BN/graphene	PI	2.1	1515	50 wt%	溶液混合,溶剂挥发	[230]
h-BN	EP	3.6	1700	42.8 vol%	浸润法	[310]
h-BN	EP	6	2900	40 wt%	溶液混合,溶剂挥发	[200]
h-BN/HBP	EP	9.8	4057	50 vol%	溶液混合,溶剂挥发	[194]
h-BN	PMMA	10.2	3300	68 vol%	浸润法	[196]
	PBT	11	5138	70 vol%		
h-BN	EP	10.3	5050	57 vol%	普通搅拌	[29]
h-BN	EP	9	4400	44 vol%	浸润法	本章

### 5.3.6 力学性能研究

为了进一步探究使用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料的力学性能,我们分别对纯 EP、h-BN/EP 复合材料(抽滤-切片-浸泡法制备)、h-BN/EP 复合材料(普通搅拌共混制备)做拉伸测试(图 5-6),测试样品中 h-BN 的含量均为 44 vol%。纯 EP 的拉伸强度约为 82 MPa,加入 44 vol%的 h-BN 到 EP 基体中,h-BN/EP 复合材料的拉

伸强度明显降低，主要是因为高含量的 h-BN 容易发生聚集，成为应力集中点。但是，高的填料含量在复合材料中易形成更密集的导热网络，赋予复合材料更佳的导热性能。对比两种方法制备的 h-BN/EP 复合材料的拉伸强度，分别为 25 MPa（抽滤-切片-浸泡法制备）和 26 MPa（普通搅拌共混制备），表明抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料对最终样品的拉伸强度没有明显影响。但是，抽滤-切片-浸泡法制备的复合材料具有更加优异的垂直方向热导率（9 W/(m·K)），主要是因为复合材料中 h-BN 在垂直方向的高度取向排布与紧密堆积的结构。由于抽滤-切片-浸泡法操作简单、原料来源丰富且不需要经过特殊处理，使其在制备热界面材料领域具有极大潜力。

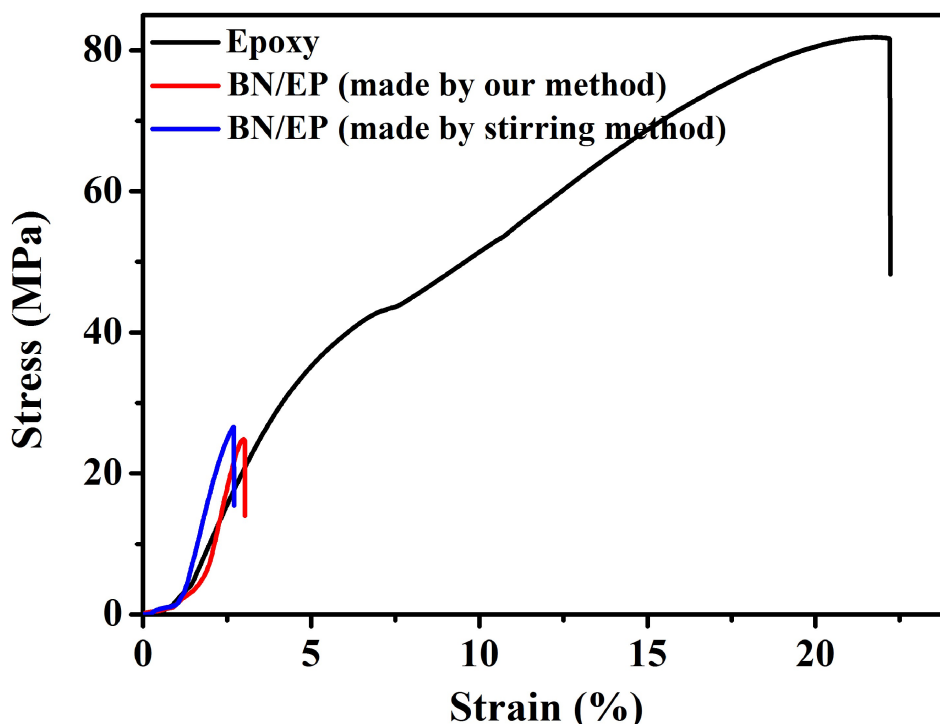


图 5-6 EP 与 h-BN/EP 复合材料的应力-应变曲线

Figure 5-6 Strain-stress curves of EP and h-BN/EP composites

#### 5.4 本章小结

本章提出了一种成本低、操作简单、环境友好的方法（抽滤-切片-浸泡法）来制备 h-BN/EP 复合材料。h-BN 在 h-BN/EP 复合材料的垂直方向高度取向排布，当 h-BN 含量为 44 vol% 时，h-BN/EP 复合材料的垂直方向的热导率约为 9 W/(m·K)，是搅拌法制备的 h-BN/EP 复合材料的热导率的两倍以上，相应的拉伸强度相比于使用搅拌法制备的复合材料没有明显减少。红外热成像图片表明使用抽滤-切片-浸泡法制备的复合材料的导热效果改善明显。由于抽滤-切片-浸泡法的操作过程简单、原料来源丰富，有潜力应用于大规模制备热界面材料。

## 第6章 结论与创新点

### 6.1 结论

本论文综述了 h-BN 及其复合材料的制备方法,重点总结了 h-BN 填充复合材料中构建导热网络的最新进展。为了制备有序排列的 h-BN/聚合物复合材料,以实现特定方向高热导率的复合材料的可控制备。我们改善了 h-BN/聚合物复合材料的制备方法,并围绕 h-BN/聚合物复合材料的形貌、结构、导热性能、力学性能、热管理应用模拟等开展了一系列的研究工作。其主要结论如下:

(1) 为了改善 h-BN 与聚合物基体的界面相容性,减小 h-BN 与聚合物基体间的界面热阻,从而增加 h-BN/聚合物复合材料的热导率,我们使用溶液球磨法实现 h-BN 的一步剥离与 PDA 修饰。在球磨过程中,多巴胺在碱性水溶液中自聚合成 PDA 并包覆在 h-BN 表面,与此同时,h-BN 在球磨剪切作用下发生剥离,最终得到剥离的 h-BN@PDA。剥离的 h-BN 的层数低于 20 层,PDA 的包覆量约为 3 wt%。

(2) 为了获得高热导率的 CNC 复合材料,我们使用真空辅助抽滤法制备剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料。通过控制加料比例,可制备不同 h-BN 含量的剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料,剥离的 h-BN@PDA 在复合材料中水平取向排布,修饰的 h-BN 与 CNC 间由于氢键作用结合牢固。当 h-BN 的含量为 94 wt%时,剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料的热导率大约是 40 W/(m·K)。进一步将剥离的 h-BN@PDA/CNC 复合材料应用于 LED 灯的散热,显示出了出色的散热性能。

(3) 为了获得高热导率的柔性 h-BN/TPU 复合膜,我们通过球磨 h-BN 与 TPU 的 DMF 溶液的混合分散液,随后在乙醇中共沉淀,最后经过热压处理获得 h-BN/TPU 复合膜。h-BN 在 TPU 复合膜中的含量可精确调控(0-95 wt%),且在 TPU 复合膜中取向排布并均匀分散。当 h-BN 的含量为 80 wt%时,h-BN/TPU 复合膜表现出优异的柔性。当 h-BN 的含量为 95 wt%时,h-BN/TPU 复合膜的面内热导率达到 50.3 W/(m·K) (264 倍高于纯 TPU 膜),主要是因为热压引起 h-BN 取向排布以及 h-BN 与 TPU 基体间的强烈作用,相应的面外热导率为 6.9 W/(m·K)。进一步将 h-BN/TPU 复合膜模拟应用于 LED 灯散热,当 h-BN 的含量为 95 wt%时,h-BN/TPU 复合膜的稳态温度相比于使用纯 TPU 膜降低了 40 °C,这种出色的热量传导性能在聚合物基复合材料中很少被报道。

(4) 为了探索有序排列 h-BN/聚合物复合材料的导热机理,我们联合球磨过程与热压处理技术制备有序排列 h-BN/SEBS 复合膜,h-BN 在 SEBS 基体中呈现水平取向排布且均匀分散。当 h-BN 的含量为 95 wt%时,h-BN/SEBS 复合膜的面内热导率为 45 W/(m·K),相应的面外热导率为 4.4 W/(m·K)。我们使用分子动力学模拟证实有序排列 h-BN/SEBS 复合膜的导热机理主要是构建导热网络。结合热导率测试结果,我们得出 h-BN/SEBS 复合膜在水平方向与垂直方向的渗流阈值分别为 40 wt%与 60 wt%。随着

h-BN 含量增加, h-BN/SEBS 复合膜的 CTE 值降低, 杨氏模量增加, 断裂应力与断裂应变减小。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时, h-BN/SEBS 复合膜仍然具有一定的拉伸强度 (2.6 MPa)。将 h-BN 含量为 95 wt% 的 h-BN/SEBS 复合膜模拟应用于 CPU 散热, 稳态温度相比于使用纯 SEBS 膜降低了 4 °C。

(5) 基于热界面材料对垂直方向高热导率的需求, 我们提出了抽滤-切片-浸泡法制备 h-BN/EP 复合材料, h-BN 在 EP 基体中呈现垂直取向排布。这个方法简单、高效, 不需要对 h-BN 进行特殊地处理或者化学修饰。当 h-BN 的含量为 44 vol% 时, h-BN/EP 复合材料在垂直方向的热导率约为 9 W/(m·K), 相比于无序混合的 h-BN/EP 复合材料的热导率 (3.5 W/(m·K)) 增加了两倍以上, 并表现出更加优异的导热性能。使用抽滤-切片-浸泡法制备的 h-BN/EP 复合材料对拉伸强度没有明显影响。

## 6.2 创新点

本论文以实现在特定方向具有高热导率的 h-BN/聚合物复合材料为目的, 围绕 h-BN 在聚合物基体中的界面、分散、取向排布进行研究, 同时探索有序排列 h-BN/聚合物复合材料的导热机理。其主要创新点是:

(1) 率先开展并提出使用溶液球磨法实现 h-BN 的一步剥离与修饰, 得到剥离的 h-BN@PDA, h-BN 的剥离效果与 PDA 的包覆效果明显。为二维填料的修饰方法开辟了重要的途径, 同时为获得高热导率的复合材料提供了重要的途径。

(2) 率先联合球磨过程与热压处理制备 h-BN 的含量与排布可控的 h-BN/TPU 复合膜。当 h-BN 的含量为 95 wt% 时, h-BN/TPU 复合膜的热导率达 50.3 W/(m·K)。当 h-BN 的含量为 80 wt% 时, h-BN/TPU 复合膜仍表现出优异的柔性。这个技术可以推广到其它二维填料填充弹性体复合体系, 为实现高热导率的柔性热管理材料开辟了重要的途径。这种可控的有序排列复合材料结构, 为探讨 h-BN/聚合物复合材料的导热机理提供了新的途径。

(3) 率先使用分子动力学模拟探索有序排列 h-BN/SEBS 复合膜的导热机理, 证实导热通路理论在这种复合体系中的适用性。提出 h-BN/SEBS 复合膜在水平方向与垂直方向的渗流阈值分别为 40 wt% 与 60 wt%, 为研究二维填料填充聚合物复合体系的导热机理开启了新的思路。

(4) 率先开展并提出了抽滤-切片-浸泡法制备垂直方向高热导率的 h-BN/EP 复合材料。这种方法可以推广到其它二维填料填充聚合物复合体系, 为制备在垂直方向需要高热导率的高效热界面材料开辟了重要的途径。

## 参考文献

- [1] D. Lu, C. P. Wong. Materials for advanced packaging[M]. Boston: Springer US, 2009: 33.
- [2] C. P. Wong, K. S. Moon, Y. Li. Nano-bio-electronic, photonic and MEMS packaging[M]. Boston: Springer US, 2010: 719-758.
- [3] A. L. Moore, L. Shi. Emerging challenges and materials for thermal management of electronics[J]. Mater. Today, 2014, 17(4): 163-174.
- [4] H. X. Han, Y. Zhang, N. Wang, M. K. Samani, Y. X. Ni, Z. Y. Mijbil, M. Edwards, S. Y. Xiong, K. Sääskilähti, M. Murugesan, Y. F. Fu, L. L. Ye, H. Sadeghi, S. Bailey, Y. A. Kosevich, C. J. Lambert, J. Liu, S. Volz. Functionalization mediates heat transport in graphene nanoflakes[J]. Nat. Commun., 2016, 7: 11281.
- [5] J. Chen, X. Y. Huang, Y. K. Zhu, P. K. Jiang. Cellulose nanofiber supported 3D interconnected BN nanosheets for epoxy nanocomposites with ultrahigh thermal management capability[J]. Adv. Funct. Mater., 2017, 27(5): 1604754.
- [6] H. M. Fang, S. L. Bai, C. P. Wong. "White graphene"-hexagonal boron nitride based polymeric composites and their application in thermal management[J]. Compos. Commun., 2016, 2: 19-24.
- [7] X. L. Zeng, J. L. Sun, Y. M. Yao, R. Sun, J. B. Xu, C. P. Wong. A combination of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity[J]. ACS Nano, 2017, 11(5): 5167-5178.
- [8] R. Prieto, J. M. Molina, J. Narciso, E. Louis. Fabrication and properties of graphite flakes/metal composites for thermal management applications[J]. Scripta Mater., 2008, 59(1): 11-14.
- [9] M. A. Vadivelu, C. R. Kumar, G. M. Joshi. Polymer composites for thermal management: A review[J]. Compos. Interface, 2016, 23(9): 847-872.
- [10] X. Y. Huang, C. Y. Zhi, P. K. Jiang, D. Golberg, Y. Bando, T. Tanaka. Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride nanotube based epoxy nanocomposites: an ideal dielectric material with high thermal conductivity[J]. Adv. Funct. Mater., 2013, 23(14): 1824-1831.
- [11] W. L. Song, P. Wang, L. Cao, A. Anderson, M. J. Meziari, A. J. Farr, Y. P. Sun. Polymer/boron nitride nanocomposite materials for superior thermal transport performance[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51(26): 6498-6501.
- [12] C. Y. Zhi, Y. Bando, W. L. Wang, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg. Mechanical and thermal properties of polymethyl methacrylate-BN nanotube composites[J]. J.

Nanomater., 2008, (1): 145-152.

[13] K. Sato, H. Horibe, T. Shirai, Y. Hotta, H. Nakano, H. Nagai, K. Mitsuishi, K. Watari. Thermally conductive composite films of hexagonal boron nitride and polyimide with affinity-enhanced interfaces[J]. J. Mater. Chem., 2010, 20(14): 2749-2752.

[14] N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol, M. Lutz, V. Toniazzo, D. Ruch. Review of thermal conductivity in composites: mechanisms, parameters and theory[J]. Prog. Polym. Sci., 2016, 61: 1-28.

[15] Z. D. Han, A. Fina. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review[J]. Prog. Polym. Sci., 2011, 36(7): 914-944.

[16] C. L. Choy, W. H. Luk, F. C. Chen. Thermal conductivity of highly oriented polyethylene[J]. Polymer, 1978, 19(2): 155-162.

[17] Y. Takezawa, M. Akatsuka, C. Farren. High thermal conductive epoxy resins with controlled high order structure[C]. 2003: 1146-1149 vol.1143.

[18] S. Shen, A. Henry, J. Tong, R. T. Zheng, G. Chen. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities[J]. Nat. Nanotechnol., 2010, 5: 251.

[19] K. E. Goodson. Ordering up the minimum thermal conductivity of solids[J]. Science, 2007, 315(5810): 342-343.

[20] P. H. O.;. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications[M]. New York: Noyes Publications, 1993: 87-121.

[21] L. Zhang, H. Deng, Q. Fu. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites[J]. Compos. Commun., 2018, 8: 74-82.

[22] A. Permal, M. Devarajan, H. L. Hung, T. Zahner, D. Lacey, K. Ibrahim. Controlled high filler loading of functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-filled epoxy composites for LED thermal management[J]. J. Materi. Eng. Perform., 2018, 27(3): 1296-1307.

[23] Y. M. Yao, X. L. Zeng, K. Guo, R. Sun, J. B. Xu. The effect of interfacial state on the thermal conductivity of functionalized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filled glass fibers reinforced polymer composites[J]. Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf., 2015, 69: 49-55.

[24] S. Y. Shan, X. G. Chen, Z. J. Xi, X. Y. Yu, X. W. Qu, Q. X. Zhang. The effect of nitrile-functionalized nano-aluminum oxide on the thermomechanical properties and toughness of phthalonitrile resin[J]. High Perform. Polym., 2017, 29(1): 113-123.

[25] Z. S. Weng, K. Wu, F. B. Luo, F. Xiao, Q. Zhang, S. Wang, M. G. Lu. Fabrication of high thermal conductive shape-stabilized polyethylene glycol/silica phase change composite by two-step sol gel method[J]. Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf., 2018, 110: 106-112.

[26] J. W. Xia, J. H. Li, G. P. Zhang, X. L. Zeng, F. F. Niu, H. P. Yang, R. Sun, C. P. Wong.

Highly mechanical strength and thermally conductive bismaleimide-triazine composites reinforced by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@polyimide hybrid fiber[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2016, 80: 21-27.

[27] Y. Hu, G. P. Du, N. Chen. A novel approach for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/epoxy composites with high strength and thermal conductivity[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 124: 36-43.

[28] A. A. Wereszczak, T. G. Morrissey, C. N. Volante, P. J. Farris, R. J. Groele, R. H. Wiles, H. Wang. Thermally conductive MgO-filled epoxy molding compounds[J]. *IEEE T. Comp. Pack. Man.*, 2013, 3(12): 1994-2005.

[29] Y. S. Xu, D. D. L. Chung. Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments[J]. *Compos. Interface*, 2000, 7(4): 243-256.

[30] O. Nabinejad, D. Sujana, M. E. Rahman, I. J. Davies. Determination of filler content for natural filler polymer composite by thermogravimetric analysis[J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, 122(1): 227-233.

[31] Y. S. Xu, D. D. L. Chung, C. Mroz. Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2001, 32(12): 1749-1757.

[32] C. Jiang, D. Zhang, X. P. Gan, R. Xie, F. Q. Zhang, K. C. Zhou. Preparation of high performance AlN/Hydantion composite by gelcasting and infiltration processes[J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(1, Part B): 2535-2538.

[33] M. C. Zhang, A. J. Gu, G. Z. Liang, L. Yuan. Preparation of high thermal conductive aluminum nitride/cyanate ester nanocomposite using a new macromolecular coupling agent[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2012, 23(11): 1503-1510.

[34] R. Qian, J. H. Yu, L. Y. Xie, Y. N. Li, P. K. Jiang. Efficient thermal properties enhancement to hyperbranched aromatic polyamide grafted aluminum nitride in epoxy composites[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2013, 24(3): 348-356.

[35] Y. C. Zhou, H. Wang, L. Wang, K. Yu, Z. D. Lin, L. He, Y. Y. Bai. Fabrication and characterization of aluminum nitride polymer matrix composites with high thermal conductivity and low dielectric constant for electronic packaging[J]. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, 2012, 177(11): 892-896.

[36] X. Huang, P. Jiang, T. Tanaka. A review of dielectric polymer composites with high thermal conductivity[J]. *IEEE Electr. Insul. M.*, 2011, 27(4): 8-16.

[37] P. Angel, O. M. Isabel, M. Pilar. Effect of microstructure on the thermal conductivity of hot-pressed silicon nitride materials[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, 85(1): 200-206.

[38] K. Furuya, F. Munakata, K. Matsuo, Y. Akimune, J. Ye, A. Okada. Microstructural

- control of silicon nitride ceramics to improve thermal conductivity[J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002, 69(3): 873-879.
- [39] H. He, R. L. Fu, Y. Shen, Y. C. Han, X. F. Song. Preparation and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PS composites used for electronic packaging[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2007, 67(11): 2493-2499.
- [40] J. Zeng, R. L. Fu, Y. Shen, H. He, X. F. Song. High thermal conductive epoxy molding compound with thermal conductive pathway[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2009, 113(4): 2117-2125.
- [41] H. He, R. Fu, Y. Han, Y. Shen, D. Wang. High thermal conductive Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particle filled epoxy composites with a novel structure[J]. *J. Electron. Packaging*, 2007, 129(4): 469-472.
- [42] G. L. Hou, B. L. Cheng, F. Ding, M. S. Yao, P. Hu, F. L. Yuan. Synthesis of uniform  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanospheres by RF induction thermal plasma and their application in high thermal conductive nanocomposites[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(4): 2873-2881.
- [43] Z. Y. Lin, Y. Liu, S. Raghavan, K. S. Moon, S. K. Sitaraman, C. P. Wong. Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: Toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, 5(15): 7633-7640.
- [44] H. Zhu, Y. Li, Z. Fang, J. Xu, F. Cao, J. Wan, C. Preston, B. Yang, L. Hu. Highly thermally conductive papers with percolative layered boron nitride nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3606-3613.
- [45] G. R. Bhimanapati, N. R. Glavin, J. A. Robinson. Chapter three-2D boron nitride: synthesis and applications[J]. *Semiconduct. Semimet.*, 2016, 95: 101-147.
- [46] X. L. Zeng, Y. M. Yao, Z. Gong, F. F. Wang, R. Sun, J. Xu, C. P. Wong. Ice-templated assembly strategy to construct 3D boron nitride nanosheet networks in polymer composites for thermal conductivity improvement[J]. *Small*, 2015, 11(46): 6205-6213.
- [47] H. Shen, J. Guo, H. Wang, N. Zhao, J. Xu. Bioinspired modification of h-BN for high thermal conductive composite films with aligned structure[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(10): 5701-5708.
- [48] J. W. Gu, Y. Q. Guo, Z. Y. Lv, W. C. Geng, Q. Y. Zhang. Highly thermally conductive POSS-g-SiCp/UHMWPE composites with excellent dielectric properties and thermal stabilities[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2015, 78: 95-101.
- [49] T. L. Zhou, X. Wang, G. U. Mingyuan, X. H. Liu. Study of the thermal conduction mechanism of nano-SiC/DGEBA/EMI-2,4 composites[J]. *Polymer*, 2008, 49(21): 4666-4672.
- [50] G. W. Lee, M. Park, J. Kim, J. I. Lee, H. G. Yoon. Enhanced thermal conductivity of

- polymer composites filled with hybrid filler[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2006, 37(5): 727-734.
- [51] L. Li, D. D. L. Chung. Thermally conducting polymer-matrix composites containing both AlN particles and SiC whiskers[J]. *J. Electron. Mater.*, 1994, 23(6): 557-564.
- [52] J. W. Gu, Y. Q. Guo, X. T. Yang, C. B. Liang, W. C. Geng, L. Tang, N. Li, Q. Y. Zhang. Synergistic improvement of thermal conductivities of polyphenylene sulfide composites filled with boron nitride hybrid fillers[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2017, 95: 267-273.
- [53] S. Choi, J. Kim. Thermal conductivity of epoxy composites with a binary-particle system of aluminum oxide and aluminum nitride fillers[J]. *Compos. Part B-Eng.*, 2013, 51: 140-147.
- [54] J. P. Hong, S. W. Yoon, T. Hwang, J. S. Oh, S. C. Hong, Y. Lee, J. D. Nam. High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers[J]. *Thermochim. Acta*, 2012, 537: 70-75.
- [55] K. Kim, H. Ju, J. Kim. Vertical particle alignment of boron nitride and silicon carbide binary filler system for thermal conductivity enhancement[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 123: 99-105.
- [56] F. F. Wang, X. L. Zeng, Y. M. Yao, R. Sun, J. B. Xu, C. P. Wong. Silver nanoparticle-deposited boron nitride nanosheets as fillers for polymeric composites with high thermal conductivity[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 19394.
- [57] C. Chen, H. J. Wang, Y. Xue, Z. G. Xue, H. Y. Liu, X. L. Xie, Y. W. Mai. Structure, rheological, thermal conductive and electrical insulating properties of high-performance hybrid epoxy/nanosilica/AgNWs nanocomposites[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 128: 207-214.
- [58] F. Y. Yuan, H. B. Zhang, X. F. Li, X. Z. Li, Z. Z. Yu. Synergistic effect of boron nitride flakes and tetrapod-shaped ZnO whiskers on the thermal conductivity of electrically insulating phenol formaldehyde composites[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2013, 53: 137-144.
- [59] Y. C. Zhou, L. Wang, H. Zhang, Y. Y. Bai, Y. J. Niu, H. Wang. Enhanced high thermal conductivity and low permittivity of polyimide based composites by core-shell Ag@SiO<sub>2</sub> nanoparticle fillers[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 101(1): 012903.
- [60] C. Chen, Y. J. Tang, Y. S. Ye, Z. G. Xue, Y. Xue, X. L. Xie, Y. W. Mai. High-performance epoxy/silica coated silver nanowire composites as underfill material for electronic packaging[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 105: 80-85.
- [61] Y. C. Zhou, Y. N. Chen, H. Wang, C. P. Wong. Creation of a multilayer aluminum coating structure nanoparticle polyimide filler for electronic applications[J]. *Mater. Lett.*,

2014, 119: 64-67.

[62] Y. C. Zhou, Y. Y. Bai, K. Yu, Y. Kang, H. Wang. Excellent thermal conductivity and dielectric properties of polyimide composites filled with silica coated self-passivated aluminum fibers and nanoparticles[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, 102(25): 252903.

[63] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. J. Dai. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature[J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(1): 96-100.

[64] S. S. Chen, A. L. Moore, W. W. Cai, J. W. Suk, J. H. An, C. Mishra, C. Amos, C. W. Magnuson, J. Y. Kang, L. Shi, R. S. Ruoff. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(1): 321-328.

[65] F. Samimi, A. Babapoor, M. Azizi, G. Karimi. Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers[J]. *Energy*, 2016, 96: 355-371.

[66] J. E. Peters, D. V. Papavassiliou, B. P. Grady. Unique thermal conductivity behavior of single-walled carbon nanotube-polystyrene composites[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(20): 7274-7277.

[67] Y. Heo, H. Im, J. Kim, J. Kim. The influence of Al(OH)<sub>3</sub>-coated graphene oxide on improved thermal conductivity and maintained electrical resistivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/epoxy composites[J]. *J. Nanopart. Res.*, 2012, 14(10): 1-10.

[68] R. Qian, J. H. Yu, C. Wu, X. Zhai, P. K. Jiang. Alumina-coated graphene sheet hybrids for electrically insulating polymer composites with high thermal conductivity[J]. *RSC Adv.*, 2013, 3(38): 17373-17379.

[69] X. L. Zeng, S. H. Yu, R. Sun, J. B. Xu. Mechanical reinforcement while remaining electrical insulation of glass fibre/polymer composites using core-shell CNT@SiO<sub>2</sub> hybrids as fillers[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2015, 73: 260-268.

[70] S. Choi, K. Kim, J. Nam, S. E. Shim. Synthesis of silica-coated graphite by enolization of polyvinylpyrrolidone and its thermal and electrical conductivity in polymer composites[J]. *Carbon*, 2013, 60: 254-265.

[71] W. Cui, F. P. Du, J. C. Zhao, W. Zhang, Y. K. Yang, X. L. Xie, Y. W. Mai. Improving thermal conductivity while retaining high electrical resistivity of epoxy composites by incorporating silica-coated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2011, 49(2): 495-500.

[72] W. Dai, J. H. Yu, Z. D. Liu, Y. Wang, Y. Z. Song, J. L. Lyu, H. Bai, K. Nishimura, N. Jiang. Enhanced thermal conductivity and retained electrical insulation for polyimide

- composites with SiC nanowires grown on graphene hybrid fillers[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2015, 76: 73-81.
- [73] W. Yan, Y. Zhang, H. W. Sun, S. W. Liu, Z. G. Chi, X. D. Chen, J. R. Xu. Polyimide nanocomposites with boron nitride-coated multi-walled carbon nanotubes for enhanced thermal conductivity and electrical insulation[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(48): 20958-20965.
- [74] Y. Noma, Y. Saga, N. Une. Amorphous silica-coated graphite particles for thermally conductive and electrically insulating resins[J]. *Carbon*, 2014, 78: 204-211.
- [75] J. C. Zhao, F. P. Du, W. Cui, P. Zhu, X. P. Zhou, X. L. Xie. Effect of silica coating thickness on the thermal conductivity of polyurethane/SiO<sub>2</sub> coated multiwalled carbon nanotube composites[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2014, 58: 1-6.
- [76] L. F. Dobrzynskaya, R. Wirth, J. S. Yang, H. W. Green, I. D. Hutcheon, P. K. Weber, E. S. Grew. Qingsongite, natural cubic boron nitride: the first boron mineral from the Earth's mantle [J]. *Am. Mineral.*, 2014, 99(4): 764-772.
- [77] W. H. Balmain. XLVI. Observations on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1842, 21(138): 270-277.
- [78] W. H. Balmain. Bemerkungen über die bildung von verbindungen des bors und siliciums mit stickstoff und gewissen metallen[J]. *Journal für Praktische Chemie*, 1842, 27(1): 422-430.
- [79] A. Sokołowska, M. Wronikowski. The phase diagram (p, T, E) of boron nitride[J]. *J. Cryst. Growth*, 1986, 76(2): 511-513.
- [80] X. Blase, A. De Vita, J. C. Charlier, R. Car. Frustration effects and microscopic growth mechanisms for BN nanotubes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80(8): 1666-1669.
- [81] J. C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, R. Car. Microscopic growth mechanisms for carbon and boron-nitride nanotubes[J]. *Appl. Phys. A-Mater.*, 1999, 68(3): 267-273.
- [82] M. Buongiorno Nardelli, C. Brabec, A. Maiti, C. Roland, J. Bernholc. Lip-lip interactions and the growth of multiwalled carbon nanotubes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1998, 80(2): 313-316.
- [83] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg. Nano boron nitride flatland[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(3): 934-959.
- [84] J. S. Lauret, R. Arenal, F. Ducastelle, A. Loiseau, M. Cau, B. Attal-Tretout, E. Rosencher, L. Goux-Capes. Optical transitions in single-wall boron nitride nanotubes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94(3): 037405.
- [85] P. Jaffrennou, J. Barjon, T. Schmid, L. Museur, A. Kanaev, J. S. Lauret, C. Y. Zhi, C.

- Tang, Y. Bando, D. Golberg, B. Attal-Tretout, F. Ducastelle, A. Loiseau. Near-band-edge recombinations in multiwalled boron nitride nanotubes: cathodoluminescence and photoluminescence spectroscopy measurements[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, 77(23): 235422.
- [86] D. Golberg, Y. Bando, Y. Huang, T. Terao, M. Mitome, C. C. Tang, C. Y. Zhi. Boron nitride nanotubes and nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6): 2979-2993.
- [87] X. D. Bai, D. Golberg, Y. Bando, C. Y. Zhi, C. C. Tang, M. Mitome, K. Kurashima. Deformation-driven electrical transport of individual boron nitride nanotubes[J]. *Nano Lett.*, 2007, 7(3): 632-637.
- [88] A. T. Nasrabadi, M. Foroutan. Interactions between polymers and single-walled boron nitride nanotubes: A molecular dynamics simulation approach[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(47): 15429-15436.
- [89] L. H. Li, J. Cervenka, K. Watanabe, T. Taniguchi, Y. Chen. Strong oxidation resistance of atomically thin boron nitride nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1457-1462.
- [90] F. P. Bundy, R. H. W. Jr. Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms[J]. *J. Chem. Phys.*, 1963, 38(5): 1144-1149.
- [91] Z. Liu, Y. Gong, W. Zhou, L. Ma, J. Yu, J. C. Idrobo, J. Jung, A. H. MacDonald, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan. Ultrathin high-temperature oxidation-resistant coatings of hexagonal boron nitride[J]. *Nat. Commun.*, 2013, 4: 2541.
- [92] L. Lindsay, D. A. Broido. Enhanced thermal conductivity and isotope effect in single-layer hexagonal boron nitride[J]. *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 155421.
- [93] L. Lindsay, D. A. Broido. Theory of thermal transport in multilayer hexagonal boron nitride and nanotubes[J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 85(3): 035436.
- [94] L. Boldrin, F. Scarpa, R. Chowdhury, S. Adhikari. Effective mechanical properties of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(50): 505702.
- [95] K. Rajesh, G. Rajasekaran, P. Avinash. Optimised cut-off function for Tersoff-like potentials for a BN nanosheet: A molecular dynamics study[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(8): 085706.
- [96] C. Li, Y. Bando, C. Y. Zhi, Y. Huang, D. Golberg. Thickness-dependent bending modulus of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(38): 385707.
- [97] A. Pakdel, X. Wang, C. Y. Zhi, Y. Bando, K. Watanabe, T. Sekiguchi, T. Nakayama, D. Golberg. Facile synthesis of vertically aligned hexagonal boron nitride nanosheets hybridized with graphitic domains[J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(11): 4818-4824.
- [98] L. H. Li, Y. Chen, B. M. Cheng, M.-Y. Lin, S. L. Chou, Y. C. Peng. Photoluminescence of boron nitride nanosheets exfoliated by ball milling[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2012, 100(26):

261108.

[99] Y. Lin, T. V. Williams, J. W. Connell. Exfoliated hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, 1(1): 277-283.

[100] J. Yin, J. D. Li, Y. Hang, J. Yu, G. A. Tai, X. M. Li, Z. H. Zhang, W. L. Guo. Boron nitride nanostructures: fabrication, functionalization and applications[J]. *Small*, 2016, 12(22): 2942-2968.

[101] D. Pacilé, J. C. Meyer, Ç. Ö. Girit, A. Zettl. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(13): 133107.

[102] J. C. Meyer, A. Chuvilin, G. Algara-Siller, J. Biskupek, U. Kaiser. Selective sputtering and atomic resolution imaging of atomically thin boron nitride membranes[J]. *Nano Lett.*, 2009, 9(7): 2683-2689.

[103] N. Alem, R. Erni, C. Kisielowski, M. D. Rossell, W. Gannett, A. Zettl. Atomically thin hexagonal boron nitride probed by ultrahigh-resolution transmission electron microscopy[J]. *Phys. Rev. B*, 2009, 80(15): 155425.

[104] K. Watanabe, T. Taniguchi, H. Kanda. Direct-bandgap properties and evidence for ultraviolet lasing of hexagonal boron nitride single crystal[J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 404.

[105] T. Taniguchi, K. Watanabe. Synthesis of high-purity boron nitride single crystals under high pressure by using Ba-BN solvent[J]. *J. Cryst. Growth*, 2007, 303(2): 525-529.

[106] L. H. Li, Y. Chen, G. Behan, H. Z. Zhang, M. Petracic, A. M. Glushenkov. Large-scale mechanical peeling of boron nitride nanosheets by low-energy ball milling[J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(32): 11862.

[107] Deepika, L. H. Li, A. M. Glushenkov, S. K. Hait, P. Hodgson, Y. Chen. High-efficient production of boron nitride nanosheets via an optimized ball milling process for lubrication in oil[J]. *Sci. Rep.*, 2014, 4: 7288.

[108] D. L. Fan, J. Feng, J. Liu, T. Y. Gao, Z. X. Ye, M. Chen, X. M. Lv. Hexagonal boron nitride nanosheets exfoliated by sodium hypochlorite ball mill and their potential application in catalysis[J]. *Ceram. Int.*, 2016, 42(6): 7155-7163.

[109] Y. G. Yao, Z. Y. Lin, Z. Li, X. J. Song, K. S. Moon, C. P. Wong. Large-scale production of two-dimensional nanosheets[J]. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(27): 13494-13499.

[110] Z. Y. Lin, A. McNamara, Y. Liu, K. S. Moon, C. P. Wong. Exfoliated hexagonal boron nitride-based polymer nanocomposite with enhanced thermal conductivity for electronic encapsulation[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 90: 123-128.

[111] L. Liu, Z. T. Xiong, D. Q. Hu, G. T. Wu, B. Liu, P. Chen. Solid exfoliation of

- hexagonal boron nitride crystals for the synthesis of few-layer boron nitride nanosheets[J]. Chem. Lett., 2013, 42(11): 1415-1416.
- [112] W. Q. Han, L. J. Wu, Y. M. zhu, K. Watanabe, T. Taniguchi. Structure of chemically derived mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets[J]. Appl. Phys. Lett., 2008, 93(22): 223103.
- [113] C. Y. Zhi, Y. Bando, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg. Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties[J]. Adv. Mater., 2009, 21(28): 2889-2893.
- [114] Y. Lin, T. V. Williams, T. B. Xu, W. Cao, H. E. Elsayed-Ali, J. W. Connell. Aqueous dispersions of few-layered and monolayered hexagonal boron nitride nanosheets from sonication-assisted hydrolysis: Critical role of water[J]. J. Phys. Chem. C, 2011, 115(6): 2679-2685.
- [115] R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya, C. Wirtz, U. Khan, S. De, A. O'Neill, G. S. Duesberg, J. C. Grunlan, G. Moriarty, J. Chen, J. Wang, A. I. Minett, V. Nicolosi, J. N. Coleman. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions[J]. Adv. Mater., 2011, 23(34): 3944-3948.
- [116] Y. Wang, Z. X. Shi, J. Yin. Boron nitride nanosheets: Large-scale exfoliation in methanesulfonic acid and their composites with polybenzimidazole[J]. J. Mater. Chem., 2011, 21(30): 11371-11377.
- [117] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. J. Smith, I. V. Shvets, S. K. Arora, G. Stanton, H. Y. Kim, K. Lee, G. T. Kim, G. S. Duesberg, T. Hallam, J. J. Boland, J. J. Wang, J. F. Donegan, J. C. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. J. Nicholls, J. M. Perkins, E. M. Grieveson, K. Theuwissen, D. W. McComb, P. D. Nellist, V. Nicolosi. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials[J]. Science, 2011, 331(6017): 568-571.
- [118] K. G. Zhou, N. n. Mao, H. X. Wang, Y. Peng, H. L. Zhang. A mixed-solvent strategy for efficient exfoliation of inorganic graphene analogues[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50(46): 10839-10842.
- [119] L. Cao, S. Emami, K. Lafdi. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride nanosheets in liquid phase[J]. Mater. Express, 2014, 4(2): 165-171.
- [120] J. F. Shen, Y. M. He, J. J. Wu, C. T. Gao, K. Keyshar, X. Zhang, Y. C. Yang, M. X. Ye, R. Vajtai, J. Lou, P. M. Ajayan. Liquid phase exfoliation of two-dimensional materials by directly probing and matching surface tension components[J]. Nano Lett., 2015, 15(8): 5449-5454.

- [121] H. B. Cho, T. Nakayama, H. Suematsu, T. Suzuki, W. H. Jiang, K. Niihara, E. Song, N. S. A. Eom, S. Kim, Y. H. Choa. Insulating polymer nanocomposites with high-thermal-conduction routes via linear densely packed boron nitride nanosheets[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 129: 205-213.
- [122] H. Yurdakul, Y. Göncü, O. Durukan, A. Akay, A. T. Seyhan, N. Ay, S. Turan. Nanoscopic characterization of two-dimensional (2D) boron nitride nanosheets (BNNSs) produced by microfluidization[J]. *Ceram. Int.*, 2012, 38(3): 2187-2193.
- [123] A. Sokołowska, J. Rudnicki, M. Kostecki, S. Wojtkiewicz, P. Sawosz, R. Chodun, K. Zdunek, A. Olszyna. Electric field used as the substitute for ultrasounds in the liquid exfoliation of hexagonal boron nitride[J]. *Microelectron. Eng.*, 2014, 126: 124-128.
- [124] L. Fu, G. S. Lai, G. X. Chen, C. T. Lin, A. M. Yu. Microwave irradiation-assisted exfoliation of boron nitride nanosheets: A platform for loading high density of nanoparticles[J]. *ChemistrySelect*, 2016, 1(8): 1799-1803.
- [125] Z. Rafiei-Sarmazdeh, S. H. Jafari, S. J. Ahmadi, S. M. Zahedi-Dizaji. Large-scale exfoliation of hexagonal boron nitride with combined fast quenching and liquid exfoliation strategies[J]. *J. Mater. Sci.*, 2016, 51(6): 3162-3169.
- [126] G. Zhao, Y. Z. Wu, Y. L. Shao, X. P. Hao. Large-quantity and continuous preparation of two-dimensional nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(10): 5407-5411.
- [127] Z. Liu, Y. B. Wang, Z. Y. Wang, Y. G. Yao, J. Q. Dai, S. Das, L. B. Hu. Solvo-thermal microwave-powered two-dimensional material exfoliation[J]. *Chem. Commun.*, 2016, 52(33): 5757-5760.
- [128] M. T. Paffett, R. J. Simonson, P. Papin, R. T. Paine. Borazine adsorption and decomposition at Pt(111) and Ru(001) surfaces[J]. *Surf. Sci.*, 1990, 232(3): 286-296.
- [129] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima. Electronic dispersion relations of monolayer hexagonal boron nitride formed on the Ni(111) surface[J]. *Phys. Rev. B*, 1995, 51(7): 4606-4613.
- [130] A. Nagashima, N. Tejima, Y. Gamou, T. Kawai, C. Oshima. Electronic states of monolayer hexagonal boron nitride formed on the metal surfaces[J]. *Surf. Sci.*, 1996, 357-358: 307-311.
- [131] W. Auwärter, H. U. Suter, H. Sachdev, T. Greber. Synthesis of one monolayer of hexagonal boron nitride on Ni(111) from B-Trichloroborazine (CIBNH)<sub>3</sub>[J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(2): 343-345.
- [132] F. Müller, K. Stöwe, H. Sachdev. Symmetry versus commensurability: epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Pt(111) From B-Trichloroborazine (CIBNH)<sub>3</sub>[J]. *Chem. Mater.*,

2005, 17(13): 3464-3467.

[133] M. Corso, W. Auwarter, M. Muntwiler, A. Tamai, T. Greber, J. Osterwalder. Boron nitride nanomesh[J]. *Science*, 2004, 303(5655): 217-220.

[134] M. Morscher, M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder. Formation of single layer h-BN on Pd(111)[J]. *Surf. Sci.*, 2006, 600(16): 3280-3284.

[135] A. Goriachko, He, M. Knapp, H. Over, M. Corso, T. Brugger, S. Berner, J. Osterwalder, T. Greber. Self-assembly of a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001)[J]. *Langmuir*, 2007, 23(6): 2928-2931.

[136] A. B. Preobrajenski, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson. Monolayer of h-BN chemisorbed on Cu(111) and Ni(111): The role of the transition metal 3D states[J]. *Surf. Sci.*, 2005, 582(1): 21-30.

[137] A. B. Preobrajenski, M. A. Nesterov, M. L. Ng, A. S. Vinogradov, N. Mårtensson. Monolayer h-BN on lattice-mismatched metal surfaces: On the formation of the nanomesh[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 446(1): 119-123.

[138] M. P. Allan, S. Berner, M. Corso, T. Greber, J. Osterwalder. Tunable self-assembly of one-dimensional nanostructures with orthogonal directions[J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2007, 2(2): 94-99.

[139] F. Müller, S. Hüfner, H. Sachdev. One-dimensional structure of boron nitride on chromium (110)-a study of the growth of boron nitride by chemical vapour deposition of borazine[J]. *Surf. Sci.*, 2008, 602(22): 3467-3476.

[140] N. A. Vinogradov, A. A. Zakharov, M. L. Ng, A. Mikkelsen, E. Lundgren, N. Mårtensson, A. B. Preobrajenski. One-dimensional corrugation of the h-BN monolayer on Fe(110)[J]. *Langmuir*, 2012, 28(3): 1775-1781.

[141] G. Dong, E. B. Furre, F. C. Tabak, J. W. Frenken. How boron nitride forms a regular nanomesh on Rh(111)[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104(9): 096102.

[142] P. Sutter, J. Lahiri, P. Albrecht, E. Sutter. Chemical vapor deposition and etching of high-quality monolayer hexagonal boron nitride films[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 7303-7309.

[143] F. Orlando, R. Larciprete, P. Lacovig, I. Boscarato, A. Baraldi, S. Lizzit. Epitaxial growth of hexagonal boron nitride on Ir(111)[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(1): 157-164.

[144] A. Hemmi, C. Bernard, H. Cun, S. Roth, M. Klockner, T. Kalin, M. Weinl, S. Gsell, M. Schreck, J. Osterwalder, T. Greber. High quality single atomic layer deposition of hexagonal boron nitride on single crystalline Rh(111) four-inch wafers[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2014, 85(3): 035101.

[145] X. Li, S. Sundaram, Y. El Gmili, T. Ayari, R. Puybaret, G. Patriarche, P. L. Voss, J. P.

- Salvestrini, A. Ougazzaden. Large-area two-dimensional layered hexagonal boron nitride grown on sapphire by metalorganic vapor phase epitaxy[J]. *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16(6): 3409-3415.
- [146] A. R. Jang, S. Hong, C. Hyun, S. I. Yoon, G. Kim, H. Y. Jeong, T. J. Shin, S. O. Park, K. Wong, S. K. Kwak, N. Park, K. Yu, E. Choi, A. Mishchenko, F. Withers, K. S. Novoselov, H. Lim, H. S. Shin. Wafer-scale and wrinkle-free epitaxial growth of single-orientated multilayer hexagonal boron nitride on sapphire[J]. *Nano Lett.*, 2016, 16(5): 3360-3366.
- [147] Y. Song, C. Zhang, B. Li, G. Ding, D. Jiang, H. Wang, X. Xie. Van der Waals epitaxy and characterization of hexagonal boron nitride nanosheets on graphene[J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, 9(1): 1-7.
- [148] E. W. Grace, J. M. Alexander, J. M. James, W. Marc, A. Maria, A. Jose, C. Kai, R. B. Gavin, R. W. Neil. Van der Waals epitaxy of monolayer hexagonal boron nitride on copper foil: Growth, crystallography and electronic band structure[J]. *2D Mater.*, 2015, 2(2): 025003.
- [149] J. Li, Y. Li, J. Yin, X. Ren, X. Liu, C. Jin, W. Guo. Growth of polar hexagonal boron nitride monolayer on nonpolar copper with unique orientation[J]. *Small*, 2016, 12(27): 3645-3650.
- [150] S. Nakhaie, J. M. Wofford, T. Schumann, U. Jahn, M. Ramsteiner, M. Hanke, J. M. J. Lopes, H. Riechert. Synthesis of atomically thin hexagonal boron nitride films on nickel foils by molecular beam epitaxy[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106(21): 213108.
- [151] A. A. Tonkikh, E. N. Voloshina, P. Werner, H. Blumtritt, B. Senkovskiy, G. Guntherodt, S. S. Parkin, Y. S. Dedkov. Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 23547.
- [152] M. S. Driver, J. D. Beatty, O. Olanipekun, K. Reid, A. Rath, P. M. Voyles, J. A. Kelber. Atomic layer epitaxy of h-BN(0001) multilayers on Co(0001) and molecular beam epitaxy growth of graphene on h-BN(0001)/Co(0001)[J]. *Langmuir*, 2016, 32(11): 2601-2607.
- [153] A. Ismach, H. Chou, D. A. Ferrer, Y. Wu, S. McDonnell, H. C. Floresca, A. Covacevich, C. Pope, R. Piner, M. J. Kim, R. M. Wallace, L. Colombo, R. S. Ruoff. Toward the controlled synthesis of hexagonal boron nitride films[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(7): 6378-6385.
- [154] R. Y. Tay, H. Li, S. H. Tsang, M. Zhu, M. Loeblein, L. Jing, F. N. Leong, E. H. T. Teo. Trimethylamine borane: A new single-source precursor for monolayer h-BN single crystals and h-BCN thin films[J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(7): 2180-2190.
- [155] K. H. Lee, H. J. Shin, J. Lee, I. Y. Lee, G. H. Kim, J. Y. Choi, S. W. Kim. Large-scale synthesis of high-quality hexagonal boron nitride nanosheets for large-area graphene

- electronics[J]. *Nano Lett.*, 2012, 12(2): 714-718.
- [156] N. Guo, J. Wei, L. Fan, Y. Jia, D. Liang, H. Zhu, K. Wang, D. Wu. Controllable growth of triangular hexagonal boron nitride domains on copper foils by an improved low-pressure chemical vapor deposition method[J]. *Nanotechnology*, 2012, 23(41): 415605.
- [157] R. Y. Tay, M. H. Griep, G. Mallick, S. H. Tsang, R. S. Singh, T. Tumlin, E. H. Teo, S. P. Karna. Growth of large single-crystalline two-dimensional boron nitride hexagons on electropolished copper[J]. *Nano Lett.*, 2014, 14(2): 839-846.
- [158] L. Wang, B. Wu, J. Chen, H. Liu, P. Hu, Y. Liu. Monolayer hexagonal boron nitride films with large domain size and clean interface for enhancing the mobility of graphene-based field-effect transistors[J]. *Adv. Mater.*, 2014, 26(10): 1559-1564.
- [159] J. Han, J. Y. Lee, H. Kwon, J. S. Yeo. Synthesis of wafer-scale hexagonal boron nitride monolayers free of aminoborane nanoparticles by chemical vapor deposition[J]. *Nanotechnology*, 2014, 25(14): 145604.
- [160] X. Song, J. Gao, Y. Nie, T. Gao, J. Sun, D. Ma, Q. Li, Y. Chen, C. Jin, A. Bachmatiuk, M. H. Rummeli, F. Ding, Y. Zhang, Z. Liu. Chemical vapor deposition growth of large-scale hexagonal boron nitride with controllable orientation[J]. *Nano Res.*, 2015, 8(10): 3164-3176.
- [161] R. Y. Tay, H. J. Park, G. H. Ryu, D. L. Tan, S. H. Tsang, H. L. Li, W. W. Liu, E. H. T. Teo, Z. Lee, Y. Lifshitz, R. S. Ruoff. Synthesis of aligned symmetrical multifaceted monolayer hexagonal boron nitride single crystals on resolidified copper[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(4): 2434-2444.
- [162] Y. H. Lee, K. K. Liu, A. Y. Lu, C. Y. Wu, C. T. Lin, W. J. Zhang, C. Y. Su, C. L. Hsu, T. W. Lin, K. H. Wei, Y. M. Shi, L. J. Li. Growth selectivity of hexagonal-boron nitride layers on Ni with various crystal orientations[J]. *RSC Adv.*, 2012, 2(1): 111-115.
- [163] Y. Shi, C. Hamsen, X. Jia, K. K. Kim, A. Reina, M. Hofmann, A. L. Hsu, K. Zhang, H. Li, Z. Y. Juang, M. S. Dresselhaus, L. J. Li, J. Kong. Synthesis of few-layer hexagonal boron nitride thin film by chemical vapor deposition[J]. *Nano Lett.*, 2010, 10(10): 4134-4139.
- [164] G. Kim, A. R. Jang, H. Y. Jeong, Z. Lee, D. J. Kang, H. S. Shin. Growth of high-crystalline, single-layer hexagonal boron nitride on recyclable platinum foil[J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(4): 1834-1839.
- [165] Y. Gao, W. Ren, T. Ma, Z. Liu, Y. Zhang, W. B. Liu, L. P. Ma, X. Ma, H. M. Cheng. Repeated and controlled growth of monolayer, bilayer and few-layer hexagonal boron nitride on Pt foils[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5199-5206.
- [166] J. H. Park, J. C. Park, S. J. Yun, H. Kim, D. H. Luong, S. M. Kim, S. H. Choi, W. Yang, J. Kong, K. K. Kim, Y. H. Lee. Large-area monolayer hexagonal boron nitride on Pt foil[J].

ACS Nano, 2014, 8(8): 8520-8528.

[167] J. H. Park, S. H. Choi, J. Zhao, S. Song, W. Yang, S. M. Kim, K. K. Kim, Y. H. Lee. Thickness-controlled multilayer hexagonal boron nitride film prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition[J]. Curr. Appl. Phys., 2016, 16(9): 1229-1235.

[168] J. C. Koepke, J. D. Wood, Y. F. Chen, S. W. Schmucker, X. M. Liu, N. N. Chang, L. Nienhaus, J. W. Do, E. A. Carrion, J. Hewaparakrama, A. Rangarajan, I. Datye, R. Mehta, R. T. Haasch, M. Gruebele, G. S. Girolami, E. Pop, J. W. Lyding. Role of pressure in the growth of hexagonal boron nitride thin films from ammonia-borane[J]. Chem. Mater., 2016, 28(12): 4169-4179.

[169] S. C. Zhao, F. Zhou, Z. T. Li, H. T. Liu. Effect of precursor purity and flow rate on the CVD growth of hexagonal boron nitride[J]. J. Alloy. Compd., 2016, 688: 1006-1012.

[170] C. M. Orofeo, S. Suzuki, H. Kageshima, H. Hibino. Growth and low-energy electron microscopy characterization of monolayer hexagonal boron nitride on epitaxial cobalt[J]. Nano Res., 2013, 6(5): 335-347.

[171] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutierrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, J. Huang, A. F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V. V. Plashnitsa, R. D. Robinson, R. S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M. G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J. E. Goldberger. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene[J]. ACS Nano, 2013, 7(4): 2898-2926.

[172] S. Caneva, R. S. Weatherup, B. C. Bayer, B. Brennan, S. J. Spencer, K. Mingard, A. Cabrero-Vilatela, C. Baecht, A. J. Pollard, S. Hofmann. Nucleation control for large, single crystalline domains of monolayer hexagonal boron nitride via Si-doped Fe catalysts[J]. Nano Lett., 2015, 15(3): 1867-1875.

[173] K. H. Lee, H. J. Shin, B. Kumar, H. S. Kim, J. Lee, R. Bhatia, S. H. Kim, I. Y. Lee, H. S. Lee, G. H. Kim, J. B. Yoo, J. Y. Choi, S. W. Kim. Nanocrystalline-graphene-tailored hexagonal boron nitride thin films[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2014, 53(43): 11493-11497.

[174] L. Qin, J. Yu, M. Li, F. Liu, X. Bai. Catalyst-free growth of mono- and few-atomic-layer boron nitride sheets by chemical vapor deposition[J]. Nanotechnology, 2011, 22(21): 215602.

[175] A. Pakdel, C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Nakayama, D. Golberg. Boron nitride nanosheet coatings with controllable water repellency[J]. ACS Nano, 2011, 5(8): 6507-6515.

[176] R. Y. Tay, S. H. Tsang, M. Loeblein, W. L. Chow, G. C. Loh, J. W. Toh, S. L. Ang, E. H. T. Teo. Direct growth of nanocrystalline hexagonal boron nitride films on dielectric substrates[J]. Appl. Phys. Lett., 2015, 106(10): 101901.

- [177] Q. Weng, X. Wang, X. Wang, Y. Bando, D. Golberg. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: Emerging properties and applications[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, 45(14): 3989-4012.
- [178] C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg. Chemically activated boron nitride nanotubes[J]. *Chem. Asian J.*, 2009, 4(10): 1536-1540.
- [179] T. Sainsbury, A. Satti, P. May, Z. Wang, I. McGovern, Y. K. Gun'ko, J. Coleman. Oxygen radical functionalization of boron nitride nanosheets[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(45): 18758-18771.
- [180] A. Pakdel, Y. Bando, D. Golberg. Plasma-assisted interface engineering of boron nitride nanostructure films[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(10): 10631-10639.
- [181] D. Lee, B. Lee, K. H. Park, H. J. Ryu, S. Jeon, S. H. Hong. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling[J]. *Nano Lett.*, 2015, 15(2): 1238-1244.
- [182] F. Xiao, S. Naficy, G. Casillas, M. H. Khan, T. Katkus, L. Jiang, H. K. Liu, H. J. Li, Z. G. Huang. Edge-hydroxylated boron nitride nanosheets as an effective additive to improve the thermal response of hydrogels[J]. *Adv. Mater.*, 2015, 27(44): 7196-7203.
- [183] T. Ikuno, T. Sainsbury, D. Okawa, J. M. J. Fréchet, A. Zettl. Amine-functionalized boron nitride nanotubes[J]. *Solid State Commun.*, 2007, 142(11): 643-646.
- [184] Y. L. Liao, Z. F. Chen, J. W. Connell, C. C. Fay, C. Park, J. W. Kim, Y. Lin. Chemical sharpening, shortening, and unzipping of boron nitride nanotubes[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(28): 4497-4506.
- [185] W. W. Lei, V. N. Mochalin, D. Liu, S. Qin, Y. Gogotsi, Y. Chen. Boron nitride colloidal solutions, ultralight aerogels and freestanding membranes through one-step exfoliation and functionalization[J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 8849.
- [186] S. Y. Xie, W. Wang, K. A. S. Fernando, X. Wang, Y. Lin, Y. P. Sun. Solubilization of boron nitride nanotubes[J]. *Chem. Commun.*, 2005, (29): 3670-3672.
- [187] D. Kim, S. Nakajima, T. Sawada, M. Iwasaki, S. Kawauchi, C. Y. Zhi, Y. Bando, D. Golberg, T. Serizawa. Sonication-assisted alcoholysis of boron nitride nanotubes for their sidewalls chemical peeling[J]. *Chem. Commun.*, 2015, 51(33): 7104-7107.
- [188] T. Sainsbury, A. O'Neill, M. K. Passarelli, M. Seraffon, D. Gohil, S. Gnaniyah, S. J. Spencer, A. Rae, J. N. Coleman. Dibromocarbene functionalization of boron nitride nanosheets: Toward band gap manipulation and nanocomposite applications[J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(24): 7039-7050.
- [189] K. Kim, J. Kim. Fabrication of thermally conductive composite with surface modified

- boron nitride by epoxy wetting method[J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(4): 5181-5189.
- [190] K. Kim, M. Kim, Y. Hwang, J. Kim. Chemically modified boron nitride-epoxy terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity[J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(1): 2047-2056.
- [191] K. Kim, M. Kim, J. Kim. Fabrication of UV-curable polyurethane acrylate composites containing surface-modified boron nitride for underwater sonar encapsulant application[J]. *Ceram. Int.*, 2014, 40(7, Part B): 10933-10943.
- [192] X. Wu, H. Liu, Z. H. Tang, B. C. Guo. Scalable fabrication of thermally conductive elastomer/boron nitride nanosheets composites by slurry compounding[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 123: 179-186.
- [193] J. H. Yu, X. Y. Huang, C. Wu, X. F. Wu, G. L. Wang, P. K. Jiang. Interfacial modification of boron nitride nanoplatelets for epoxy composites with improved thermal properties[J]. *Polymer*, 2012, 53(2): 471-480.
- [194] J. H. Yu, H. L. Mo, P. K. Jiang. Polymer/boron nitride nanosheet composite with high thermal conductivity and sufficient dielectric strength[J]. *Polym. Adv. Technol.*, 2015, 26(5): 514-520.
- [195] H. Wu, M. R. Kessler. Multifunctional cyanate ester nanocomposites reinforced by hexagonal boron nitride after noncovalent biomimetic functionalization[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(10): 5915-5926.
- [196] T. Morishita, H. Okamoto. Facile exfoliation and noncovalent superacid functionalization of boron nitride nanosheets and their use for highly thermally conductive and electrically insulating polymer nanocomposites[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(40): 27064-27073.
- [197] X. B. Wang, A. Pakdel, J. Zhang, Q. H. Weng, T. Y. Zhai, C. Y. Zhi, D. Golberg, Y. Bando. Large-surface-area BN nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and dielectric properties[J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2012, 7: 662.
- [198] X. Zeng, L. Ye, S. Yu, H. Li, R. Sun, J. Xu, C. P. Wong. Artificial nacre-like papers based on noncovalent functionalized boron nitride nanosheets with excellent mechanical and thermally conductive properties[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(15): 6774-6781.
- [199] R. C. Zhang, D. Sun, A. Lu, S. Askari, M. Macias-Montero, P. Joseph, D. Dixon, K. Ostrikov, P. Maguire, D. Mariotti. Microplasma processed ultrathin boron nitride nanosheets for polymer nanocomposites with enhanced thermal transport performance[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(21): 13567-13572.
- [200] X. B. Wang, Q. H. Weng, X. Wang, X. Li, J. Zhang, F. Liu, X. F. Jiang, H. X. Guo, N.

- S. Xu, D. Golberg, Y. Bando. Biomass-directed synthesis of 20 g high-quality boron nitride nanosheets for thermoconductive polymeric composites[J]. ACS Nano, 2014, 8(9): 9081-9088.
- [201] Z. Kuang, Y. Chen, Y. Lu, L. Liu, S. Hu, S. Wen, Y. Mao, L. Zhang. Fabrication of highly oriented hexagonal boron nitride nanosheet/elastomer nanocomposites with high thermal conductivity[J]. Small, 2015, 11(14): 1655-1659.
- [202] S. B. Xie, O. M. Istrate, P. May, S. Barwich, A. P. Bell, U. Khan, J. N. Coleman. Boron nitride nanosheets as barrier enhancing fillers in melt processed composites[J]. Nanoscale, 2015, 7(10): 4443-4450.
- [203] X. Y. Huang, S. Wang, M. Zhu, K. Yang, P. Jiang, Y. Bando, D. Golberg, C. Y. Zhi. Thermally conductive, electrically insulating and melt-processable polystyrene/boron nitride nanocomposites prepared by in situ reversible addition fragmentation chain transfer polymerization[J]. Nanotechnology, 2015, 26(1): 015705.
- [204] L. L. Qin, G. H. Li, J. Hou, X. Y. Yu, H. L. Ding, Q. X. Zhang, N. Y. Wang, X. W. Qu. Preparation, characterization, and thermal properties of poly (methyl methacrylate)/boron nitride composites by bulk polymerization[J]. Polym. Composite, 2015, 36(9): 1675-1684.
- [205] Z. Y. Cui, A. P. Martinez, D. H. Adamson. PMMA functionalized boron nitride sheets as nanofillers[J]. Nanoscale, 2015, 7(22): 10193-10197.
- [206] J. Lee, H. Jung, S. Yu, S. Man Cho, V. K. Tiwari, D. Babu Velusamy, C. Park. Boron nitride nanosheets (BNNSs) chemically modified by “grafting-from” polymerization of poly(caprolactone) for thermally conductive polymer composites[J]. Chem. Asian J., 2016, 11(13): 1921-1928.
- [207] H. J. Ahn, S. H. Cha, W. S. Lee, E. S. Kim. Effects of amphiphilic agent on thermal conductivity of boron nitride/poly(vinyl butyral) composites[J]. Thermochim. Acta, 2014, 591: 96-100.
- [208] H. J. Ahn, Y. J. Eoh, S. D. Park, E. S. Kim. Thermal conductivity of polymer composites with oriented boron nitride[J]. Thermochim. Acta, 2014, 590: 138-144.
- [209] S. Takahashi, Y. Imai, A. Kan, Y. Hotta, H. Ogawa. Dielectric and thermal properties of isotactic polypropylene/hexagonal boron nitride composites for high-frequency applications[J]. J. Alloy Compd., 2014, 615: 141-145.
- [210] R. M. Erb, R. Libanori, N. Rothfuchs, A. R. Studart. Composites reinforced in three dimensions by using low magnetic fields[J]. Science, 2012, 335(6065): 199-204.
- [211] H. B. Cho, Y. Tokoi, S. Tanaka, H. Suematsu, T. Suzuki, W. Jiang, K. Niihara, T. Nakayama. Modification of BN nanosheets and their thermal conducting properties in

- nanocomposite film with polysiloxane according to the orientation of BN[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2011, 71(8): 1046-1052.
- [212] H. S. Lim, J. W. Oh, S. Y. Kim, M. J. Yoo, S. D. Park, W. S. Lee. Anisotropically alignable magnetic boron nitride platelets decorated with iron oxide nanoparticles[J]. *Chem. Mater.*, 2013, 25(16): 3315-3319.
- [213] K. Kim, J. Kim. Vertical filler alignment of boron nitride/epoxy composite for thermal conductivity enhancement via external magnetic field[J]. *Int. J. Therm. Sci.*, 2016, 100: 29-36.
- [214] C. Yuan, B. Duan, L. Li, B. Xie, M. Y. Huang, X. B. Luo. Thermal conductivity of polymer-based composites with magnetic aligned hexagonal boron nitride platelets[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(23): 13000-13006.
- [215] H. B. Cho, T. Nakayama, Y. Tokoi, S. Endo, S. Tanaka, T. Suzuki, W. Jiang, H. Suematsu, K. Niihara. Facile preparation of a polysiloxane-based hybrid composite with highly-oriented boron nitride nanosheets and an unmodified surface[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2010, 70(12): 1681-1686.
- [216] L. Fu, T. Wang, J. H. Yu, W. Dai, H. Y. Sun, Z. D. Liu, R. Sun, N. Jiang, A. M. Yu, C. T. Lin. An ultrathin high-performance heat spreader fabricated with hydroxylated boron nitride nanosheets[J]. *2D Mater.*, 2017, 4(2): 025047.
- [217] K. Wu, J. C. Fang, J. R. Ma, R. Huang, S. G. Chai, F. Chen, Q. Fu. Achieving a collapsible, strong, and highly thermally conductive film based on oriented functionalized boron nitride nanosheets and cellulose nanofiber[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(35): 30035-30045.
- [218] J. Yang, L. S. Tang, R. Y. Bao, L. Bai, Z. Y. Liu, W. Yang, B. H. Xie, M. B. Yang. An ice-templated assembly strategy to construct graphene oxide/boron nitride hybrid porous scaffolds in phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for light-thermal-electric energy conversion[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4(48): 18841-18851.
- [219] Y. M. Xue, X. Jin, Y. Fan, R. Tian, X. W. Xu, J. Li, J. Lin, J. Zhang, L. Hu, C. C. Tang. Large-scale synthesis of hexagonal boron nitride nanosheets and their improvement in thermal properties of epoxy composites[J]. *Polym. Composite*, 2014, 35(9): 1707-1715.
- [220] Z. Wang, Y. Fu, W. Meng, C. Zhi. Solvent-free fabrication of thermally conductive insulating epoxy composites with boron nitride nanoplatelets as fillers[J]. *Nanoscale Res. Lett.*, 2014, 9(1): 643.
- [221] X. J. Wang, L. Z. Zhang, L. X. Pei. Thermal conductivity augmentation of composite

- polymer materials with artificially controlled filler shapes[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2014, 131(8): 631-644.
- [222] K. C. Yung, H. Liem. Enhanced thermal conductivity of boron nitride epoxy-matrix composite through multi-modal particle size mixing[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106(6): 3587-3591.
- [223] T. L. Li, S. L. C. Hsu. Enhanced thermal conductivity of polyimide films via a hybrid of micro- and nano-sized boron nitride[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2010, 114(20): 6825-6829.
- [224] W. Y. Zhou, S. H. Qi, H. Z. Zhao, N. L. Liu. Thermally conductive silicone rubber reinforced with boron nitride particle[J]. *Polym. Composite*, 2007, 28(1): 23-28.
- [225] S. Kemaloglu, G. Ozkoc, A. Aytac. Properties of thermally conductive micro and nano size boron nitride reinforced silicon rubber composites[J]. *Thermochim. Acta*, 2010, 499(1): 40-47.
- [226] L. J. Fang, C. Wu, R. Qian, L. Y. Xie, K. Yang, P. K. Jiang. Nano-micro structure of functionalized boron nitride and aluminum oxide for epoxy composites with enhanced thermal conductivity and breakdown strength[J]. *RSC Adv.*, 2014, 4(40): 21010-21017.
- [227] A. Permal, M. Devarajan, H. L. Hung, T. Zahner, D. Lacey, K. Ibrahim. Thermal and mechanical properties of epoxy composite filled with binary particle system of polygonal aluminum oxide and boron nitride platelets[J]. *J. Mater. Sci.*, 2016, 51(16): 7415-7426.
- [228] Y. X. Fu, Z. X. He, D. C. Mo, S. S. Lu. Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives[J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2014, 66(1-2): 493-498.
- [229] Y. Yao, X. Zeng, R. Sun, J. B. Xu, C. P. Wong. Highly thermally conductive composite papers prepared based on the thought of bioinspired engineering[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8(24): 15645-15653.
- [230] M. H. Tsai, I. H. Tseng, J. C. Chiang, J. J. Li. Flexible polyimide films hybrid with functionalized boron nitride and graphene oxide simultaneously to improve thermal conduction and dimensional stability[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6(11): 8639-8645.
- [231] X. Cui, P. Ding, N. Zhuang, L. Shi, N. Song, S. Tang. Thermal conductive and mechanical properties of polymeric composites based on solution-exfoliated boron nitride and graphene nanosheets: A morphology-promoted synergistic effect[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7(34): 19068-19075.
- [232] Y. J. Xiao, W. Y. Wang, T. Lin, X. J. Chen, Y. Zhang, J. H. Yang, Y. Wang, Z. W. Zhou. Largely enhanced thermal conductivity and high dielectric constant of poly(vinylidene fluoride)/boron nitride composites achieved by adding a few carbon nanotubes[J]. *J. Phys.*

Chem. C, 2016, 120(12): 6344-6355.

[233] S. H. Song, K. H. Park, B. H. Kim, Y. W. Choi, G. H. Jun, D. J. Lee, B. S. Kong, K. W. Paik, S. Jeon. Enhanced thermal conductivity of epoxy-graphene composites by using non-oxidized graphene flakes with non-covalent functionalization[J]. Adv. Mater., 2013, 25(5): 732-737.

[234] L. M. Veca, M. J. Mezziani, W. Wang, X. Wang, F. S. Lu, P. Y. Zhang, Y. Lin, R. Fee, J. W. Connell, Y. P. Sun. Carbon nanosheets for polymeric nanocomposites with high thermal conductivity[J]. Adv. Mater., 2009, 21(20): 2088-2092.

[235] E. T. Thostenson, Z. F. Ren, T. W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review[J]. Compos. Sci. Technol., 2001, 61(13): 1899-1912.

[236] C. Y. Hsieh, S. L. Chung. High thermal conductivity epoxy molding compound filled with a combustion synthesized AlN powder[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2006, 102(5): 4734-4740.

[237] E. S. Lee, S. M. Lee, D. J. Shanefield, W. R. Cannon. Enhanced thermal conductivity of polymer matrix composite via high solids loading of aluminum nitride in epoxy resin[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2008, 91(4): 1169-1174.

[238] J. J. Wang, X. S. Yi. Preparation and the properties of PMR-type polyimide composites with aluminum nitride[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2003, 89(14): 3913-3917.

[239] K. C. Yung, B. L. Zhu, J. Wu, T. M. Yue, C. S. Xie. Effect of AlN content on the performance of brominated epoxy resin for printed circuit board substrate[J]. J. Polym. Sci. Pol. Phys., 2007, 45(13): 1662-1674.

[240] W. Zhou, S. Qi, C. Tu, H. Zhao, C. Wang, J. Kou. Effect of the particle size of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the properties of filled heat-conductive silicone rubber[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2007, 104(2): 1312-1318.

[241] C. P. Wong, R. S. Bollampally. Thermal conductivity, elastic modulus, and coefficient of thermal expansion of polymer composites filled with ceramic particles for electronic packaging[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1999, 74(14): 3396-3403.

[242] R. F. Hill, P. H. Supancic. Thermal conductivity of platelet-filled polymer composites[J]. J. Am. Ceram. Soc., 2002, 85(4): 851-857.

[243] Y. Yao, X. Zeng, G. Pan, J. Sun, J. Hu, Y. Huang, R. Sun, J. B. Xu, C. P. Wong. Interfacial engineering of silicon carbide nanowire/cellulose microcrystal paper toward high thermal conductivity[J]. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8(45): 31248-31255.

[244] C. Y. Zhi, Y. Bando, T. Terao, C. C. Tang, H. Kuwahara, D. Golberg. Towards

thermoconductive, electrically insulating polymeric composites with boron nitride nanotubes as fillers[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19(12): 1857-1862.

[245] C. P. Yu, W. B. Gong, W. Tian, Q. C. Zhang, Y. C. Xu, Z. Y. Lin, M. Hu, X. D. Fan, Y. G. Yao. Hot-pressing induced alignment of boron nitride in polyurethane for composite films with thermal conductivity over  $50 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2018, 160: 199-207.

[246] J. Zhang, X. N. Wang, C. P. Yu, Q. L. Li, Z. Li, C. W. Li, H. F. Lu, Q. C. Zhang, J. X. Zhao, M. Hu, Y. G. Yao. A facile method to prepare flexible boron nitride/poly(vinyl alcohol) composites with enhanced thermal conductivity[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2017, 149: 41-47.

[247] B. H. Xie, X. Huang, G. J. Zhang. High thermal conductive polyvinyl alcohol composites with hexagonal boron nitride microplatelets as fillers[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2013, 85: 98-103.

[248] A. Stolle, T. Szuppa, S. E. S. Leonhardt, B. Ondruschka. Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40(5): 2317-2329.

[249] W. C. Shearouse, C. M. Korte, J. Mack. A two-step ball milling method synthesizes and purifies  $[\alpha]$ ,  $[\beta]$ -unsaturated esters[J]. *Green Chem.*, 2011, 13(3): 598-601.

[250] H. Wu, W. F. Zhao, G. H. Chen. One-pot in situ ball milling preparation of polymer/graphene nanocomposites[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, 125(5): 3899-3903.

[251] H. Wu, W. F. Zhao, H. W. Hu, G. H. Chen. One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized graphene nanocomposites[J]. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(24): 8626.

[252] M. Hedayati, M. Salehi, R. Bagheri, M. Panjepour, A. Maghzian. Ball milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface modified silica nanocomposite[J]. *Powder Technol.*, 2011, 207(1): 296-303.

[253] F. Zhang, W. L. Qiu, L. Q. Yang, T. Endo, T. Hirotsu. Mechanochemical preparation and properties of a cellulose-polyethylene composite[J]. *J. Mater. Chem.*, 2002, 12(1): 24-26.

[254] Y. P. Wu, Y. Xue, S. Qin, D. Liu, X. B. Wang, X. Hu, J. L. Li, X. G. Wang, Y. Bando, D. Golberg, Y. Chen, Y. Gogotsi, W. W. Lei. BN nanosheet/polymer films with highly anisotropic thermal conductivity for thermal management applications[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(49): 43163-43170.

[255] J. M. Wang, Y. P. Wu, Y. Xue, D. Liu, X. B. Wang, X. Hu, Y. Bando, W. W. Lei. Super-compatible functional boron nitride nanosheets/polymer films with excellent mechanical properties and ultra-high thermal conductivity for thermal management[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6(6): 1363-1369.

[256] J. Zhang, W. W. Lei, D. Liu, X. G. Wang. Synergistic influence from the hybridization of boron nitride and graphene oxide nanosheets on the thermal conductivity and mechanical

- properties of polymer nanocomposites[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2017, 151: 252-257.
- [257] M. W. Zhu, J. W. Song, T. Li, A. Gong, Y. B. Wang, J. Q. Dai, Y. G. Yao, W. Luo, D. Henderson, L. B. Hu. Highly anisotropic, highly transparent wood composites[J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28(26): 5181-5187.
- [258] Y. H. Jung, T. H. Chang, H. L. Zhang, C. H. Yao, Q. F. Zheng, V. W. Yang, H. Y. Mi, M. Kim, S. J. Cho, D. W. Park, H. Jiang, J. Lee, Y. Qiu, W. D. Zhou, Z. Y. Cai, S. Q. Gong, Z. Q. Ma. High-performance green flexible electronics based on biodegradable cellulose nanofibril paper[J]. *Nat. Commun.*, 2015, 6: 7170.
- [259] H. L. Zhu, W. Luo, P. N. Ciesielski, Z. Q. Fang, J. Y. Zhu, G. Henriksson, M. E. Himmel, L. B. Hu. Wood-derived materials for green electronics, biological devices, and energy applications[J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(16): 9305-9374.
- [260] S. Velayudham, C. H. Lee, M. Xie, D. Blair, N. Bauman, Y. K. Yap, S. A. Green, H. Liu. Noncovalent Functionalization of Boron Nitride Nanotubes with Poly(p-phenylene-ethynylene)s and Polythiophene[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, 2(1): 104-110.
- [261] V. K. Thakur, J. Yan, M.-F. Lin, C. Zhi, D. Golberg, Y. Bando, R. Sim, P. S. Lee. Novel polymer nanocomposites from bioinspired green aqueous functionalization of BNNTs[J]. *Polym. Chem.*, 2012, 3(4): 962-969.
- [262] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings[J]. *Science*, 2007, 318(5849): 426-430.
- [263] H. Lee, Y. Lee, A. R. Statz, J. Rho, T. G. Park, P. B. Messersmith. Substrate-Independent Layer-by-Layer Assembly by Using Mussel-Adhesive-Inspired Polymers[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(9): 1619-1623.
- [264] A. Postma, Y. Yan, Y. J. Wang, A. N. Zelikin, E. Tjijto, F. Caruso. Self-Polymerization of Dopamine as a Versatile and Robust Technique to Prepare Polymer Capsules[J]. *Chem. Mater.*, 2009, 21(14): 3042-3044.
- [265] Q. Li, Y. F. Guo, W. W. Li, S. Q. Qiu, C. Zhu, X. F. Wei, M. L. Chen, C. J. Liu, S. T. Liao, Y. P. Gong, A. K. Mishra, L. W. Liu. Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multi layer graphene/epoxy composite[J]. *Chem. Mater.*, 2014, 26(15): 4459-4465.
- [266] H. Y. Chen, V. V. Ginzburg, J. Yang, Y. F. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. B. Du, B. Chen. Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications[J]. *Prog. Polym. Sci.*, 2016, 59: 41-85.
- [267] J. C. Zheng, L. Zhang, A. V. Kretinin, S. V. Morozov, Y. B. Wang, T. Wang, X. J. Li, F. Ren, J. Y. Zhang, C. Y. Lu. High thermal conductivity of hexagonal boron nitride

laminates[J]. *2D Mater.*, 2016, 3(1): 011004.

[268] E. K. Sichel, R. E. Miller, M. S. Abrahams, C. J. Buiocchi. Heat capacity and thermal conductivity of hexagonal pyrolytic boron nitride[J]. *Phys. Rev. B*, 1976, 13(10): 4607-4611.

[269] I. Jo, M. T. Pettes, J. Kim, K. Watanabe, T. Taniguchi, Z. Yao, L. Shi. Thermal conductivity and phonon transport in suspended few-Layer hexagonal boron nitride[J]. *Nano Lett.*, 2013, 13(2): 550-554.

[270] H. Q. Zhou, J. X. Zhu, Z. Liu, Z. Yan, X. J. Fan, J. Lin, G. Wang, Q. Y. Yan, T. Yu, P. M. Ajayan, J. M. Tour. High thermal conductivity of suspended few-layer hexagonal boron nitride sheets[J]. *Nano Res.*, 2014, 7(8): 1232-1240.

[271] A. Bar Cohen, P. Wang. Thermal management of on-chip hot spot[J]. *J. Heat Transfer*, 2012, 134(5): 051017.

[272] I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, R. Venkatasubramanian. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics[J]. *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4(4): 235-238.

[273] Q. Q. Kong, Z. Liu, J. G. Gao, C. M. Chen, Q. Zhang, G. M. Zhou, Z. C. Tao, X. H. Zhang, M. Z. Wang, F. Li, R. Cai. Hierarchical graphene-carbon fiber composite paper as a flexible lateral heat spreader[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, 24(27): 4222-4228.

[274] Y. Zhang, H. X. Han, N. Wang, P. T. Zhang, Y. F. Fu, M. Murugesan, M. Edwards, K. Jeppson, S. Volz, J. Liu. Improved heat spreading performance of functionalized graphene in microelectronic device application[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25(28): 4430-4435.

[275] L. Huang, P. L. Zhu, G. Li, D. D. Lu, R. Sun, C. P. Wong. Core-shell SiO<sub>2</sub>@ RGO hybrids for epoxy composites with low percolation threshold and enhanced thermo-mechanical properties[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(43): 18246-18255.

[276] F. E. Alam, W. Dai, M. H. Yang, S. Y. Du, X. M. Li, J. H. Yu, N. Jiang, C. T. Lin. In situ formation of a cellular graphene framework in thermoplastic composites leading to superior thermal conductivity[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2017, 5(13): 6164-6169.

[277] N. J. Song, C. M. Chen, C. X. Lu, Z. Liu, Q. Q. Kong, R. Cai. Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2(39): 16563-16568.

[278] A. P. Yu, P. Ramesh, X. B. Sun, E. Bekyarova, M. E. Itkis, R. C. Haddon. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites[J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20(24): 4740-4744.

[279] Y. M. Yao, X. L. Zeng, F. F. Wang, R. Sun, J. B. Xu, C. P. Wong. Significant enhancement of thermal conductivity in bioinspired freestanding boron nitride papers filled

- with graphene oxide[J]. *Chem. Mater.*, 2016, 28(4): 1049-1057.
- [280] M. Ohashi, S. Kawakami, Y. Yokogawa, G. C. Lai. Spherical aluminum nitride fillers for heat-conducting plastic packages[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88(9): 2615-2618.
- [281] M. A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. H. Song, Z. Z. Yu, N. Koratkar. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content[J]. *ACS Nano*, 2009, 3(12): 3884-3890.
- [282] M. Tanimoto, S. Ando. Effects of chain rigidity/flexibility of polyimides on morphological structures and thermal diffusivity of hBN-filled composites[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 99: 103-108.
- [283] C. P. Yu, J. Zhang, Z. Li, W. Tian, L. J. Wang, J. Luo, Q. L. Li, X. D. Fan, Y. G. Yao. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites[J]. *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, 2017, 98: 25-31.
- [284] Q. F. Cheng, J. L. Duan, Q. Zhang, L. Jiang. Learning from nature: constructing integrated graphene-based artificial nacre[J]. *ACS nano*, 2015, 9(3): 2231-2234.
- [285] S. J. Wan, Y. C. Li, J. S. Peng, H. Hu, Q. F. Cheng, L. Jiang. Synergistic toughening of graphene oxide–molybdenum disulfide–thermoplastic polyurethane ternary artificial nacre[J]. *ACS nano*, 2015, 9(1): 708-714.
- [286] A. P. Jackson, J. F. V. Vincent, R. M. Turner. The mechanical design of nacre[J]. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 1988, 234(1277): 415-440.
- [287] L. Vertuccio, G. Gorrasi, A. Sorrentino, V. Vittoria. Nano clay reinforced PCL/starch blends obtained by high energy ball milling[J]. *Carbohydr. Polym.*, 2009, 75(1): 172-179.
- [288] M. Bastwros, G.-Y. Kim, C. Zhu, K. Zhang, S. Wang, X. Tang, X. Wang. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2014, 60: 111-118.
- [289] D. Tabuani, F. Bellucci, A. Terenzi, G. Camino. Flame retarded thermoplastic polyurethane (TPU) for cable jacketing application[J]. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2012, 97(12): 2594-2601.
- [290] M. Herrera, G. Matuschek, A. Kettrup. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI[J]. *Polym. Degrad. Stabil.*, 2002, 78(2): 323-331.
- [291] P. Ding, J. Zhang, N. Song, S. F. Tang, Y. M. Liu, L. Y. Shi. Anisotropic thermal conductive properties of hot-pressed polystyrene/graphene composites in the through-plane and in-plane directions[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2015, 109: 25-31.

- [292] A. Valadez-Gonzalez, J. M. Cervantes-Uc, R. Olayo, P. J. Herrera-Franco. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 1999, 30(3): 309-320.
- [293] Q. H. Zhang, F. Fang, X. Zhao, Y. Z. Li, M. F. Zhu, D. J. Chen. Use of dynamic rheological behavior to estimate the dispersion of carbon nanotubes in carbon nanotube/polymer composites[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112(40): 12606-12611.
- [294] S. Berber, Y. K. Kwon, D. Tománek. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84(20): 4613-4616.
- [295] S. Diaham, F. Saysouk, M. L. Locatelli, B. Belkerk, Y. Scudeller, R. Chiriac, F. Toche, V. Salles. Thermal conductivity of polyimide/boron nitride nanocomposite films[J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, 132(34).
- [296] S. Z. Li, T. T. Yang, H. W. Zou, M. Liang, Y. Chen. Enhancement in thermal conductivity and mechanical properties via large-scale fabrication of boron nitride nanosheets[J]. *High Perform. Polym.*, 2016: 315-327.
- [297] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *J. Comput. Phys.*, 1995, 117(1): 1-19.
- [298] S. J. Stuart, A. B. Tutein, J. A. Harrison. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions[J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(14): 6472-6486.
- [299] A. Kınacı, J. B. Haskins, C. Sevik, T. Çağın. Thermal conductivity of BN-C nanostructures[J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(11): 115410.
- [300] F. Müller-Plathe. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity[J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 106(14): 6082-6085.
- [301] J. W. Gu, W. C. Dong, Y. S. Tang, Y. Q. Guo, L. Tang, J. Kong, S. Tadakamalla, B. Wang, Z. H. Guo. Ultralow dielectric, fluoride-containing cyanate ester resins with improved mechanical properties and high thermal and dimensional stabilities[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2017, 5(28): 6929-6936.
- [302] Y. S. Tang, W. C. Dong, L. Tang, Y. K. Zhang, J. Kong, J. W. Gu. Fabrication and investigations on the polydopamine/KH-560 functionalized PBO fibers/cyanate ester wave-transparent composites[J]. *Compos. Commun.*, 2018, 8: 36-41.
- [303] L. Hu, T. Desai, P. Keblinski. Thermal transport in graphene-based nanocomposite[J]. *J. Appl. Phys.*, 2011, 110(3): 033517.
- [304] J. T. Kim, B. K. Kim, E. Y. Kim, S. H. Kwon, H. M. Jeong. Synthesis and properties of near IR induced self-healable polyurethane/graphene nanocomposites[J]. *Eur. Polym. J.*, 2013, 49(12): 3889-3896.

参考文献

---

- [305] X. Zhao, Q. H. Zhang, D. J. Chen, P. Lu. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357-2363.
- [306] F. Sarvar, D. C. Whalley, P. P. Conway. Thermal interface materials-a review of the state of the art[C]. Dresden, Germany: 1st Electronic Systemintegration Technology Conference, 2006: 1292-1302.
- [307] W. J. Meng, Y. Huang, Y. Q. Fu, Z. F. Wang, C. Y. Zhi. Polymer composites of boron nitride nanotubes and nanosheets[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2014, 2(47): 10049-10061.
- [308] T. Terao, C. Y. Zhi, Y. Bando, M. Mitome, C. C. Tang, D. Golberg. Alignment of Boron nitride nanotubes in polymeric composite films for thermal conductivity improvement[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114(10): 4340-4344.
- [309] R. M. Erb, H. S. Son, B. Samanta, V. M. Rotello, B. B. Yellen. Magnetic assembly of colloidal superstructures with multipole symmetry[J]. *Nature*, 2009, 457(7232): 999-1002.
- [310] K. Kim, M. Kim, J. Kim. Thermal and mechanical properties of epoxy composites with a binary particle filler system consisting of aggregated and whisker type boron nitride particles[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2014, 103: 72-77.



## 致 谢

首先要深深感谢我的指导老师田威老师，您严谨认真的工作态度和求实的学术精神，深刻影响着我，使我受益。您的工作态度负责、科研思维活跃，是我们学习的榜样。真心感谢您！有幸在田老师的课题组学习，我很自豪！

感谢范晓东老师，范老师是我们这个大课题组的大家长，范老师关心我们每一个课题组成员的成长。在此衷心感谢范老师对我们的关心与培养！

特别感谢我的合作导师姚亚刚研究员，姚老师提供了良好的科研平台，温馨的实验环境，团结的科研团队，在这里我可以安心地做课题与学习。在这个过程中饱含了姚老师的帮助与关怀。在这里我衷心祝愿姚老师的团队越来越好！

感谢西北工业大学和中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所纳米功能复合材料加工测试平台提供的测试条件。感谢测试平台李维维老师，感谢您在我测试过程中的热情指导与无私帮助；感谢测试分析中心陈家凡老师、邱永鑫老师、郑树楠老师、董晓鸣老师、高晓东老师等，感谢您们在分析与测试方面给予的指导与帮助。

感谢西北工业大学王景霞老师、慕斌老师、李辉博士、刘婷婷博士、姚灏博士、白婷、党静、王娇、石凌霄、卫鹏丽、亓淼、尚筱萌、彭轩懿、苏圆围、宋彦丽、卓倩倩、肖雪冬、刘程飞、宋昕、李慧鑫、何佳、秋帅等对我的关心与帮助，衷心祝福你们发展越来越好！

感谢中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所的龚文斌博士、张君博士、王晓娜博士、李秋龙博士、张其冲博士、张凯博士、王晗博士、赵景新、俄松峰、李朝威、祝泽周、许燕翠、孙娟、耿仁杰、唐磊、罗杰、王良杰、卢会芬等同学的关心与帮助，衷心感谢并祝你们前程似锦！

感谢我的母校，西北工业大学。西工大的学习氛围浓厚，西工大的学生淳朴、热情，这里将我与许多美好的人、事、物联系在一起，作为西工大学子，我深感自豪！

感谢其他老师、师兄、师弟、师姐、师妹、朋友的关心与真诚帮助，感谢家人对我的理解、支持和鼓励，使我能够顺利地完成博士学业！



## 攻读博士学位期间取得的研究成果和参与科研情况

### 1. 发表论文

- [1] **C. P. Yu**, W. B. Gong, W. Tian\*, Q. C. Zhang, Y. C. Xu, Z. Y. Lin, M. Hu, X. D. Fan, Y. G. Yao\*. Hot-pressing induced alignment of boron nitride in polyurethane for composite films with thermal conductivity over  $50 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2018, 160: 199-207. (WOS: 000432498200020, IF: 5.16)
- [2] **C. P. Yu**, J. Zhang, Z. Li, W. Tian\*, L. J. Wang, J. Luo, Q. L. Li, X. D. Fan, Y. G. Yao\*. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites[J]. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2017, 98: 25-31. (WOS: 000402220100003, IF: 4.514)
- [3] **C. P. Yu**, J. Zhang, W. Tian\*, X. D. Fan, Y. G. Yao\*. Polymer composites based on hexagonal boron nitride and their application in thermally conductive composites[J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 21948-21967. (WOS: 000436031800032, IF: 2.936)
- [4] **C. P. Yu**, W. B. Gong, J. Zhang, W. B. Lv, W. Tian\*, X. D. Fan, Y. G. Yao\*. Hot-pressing induced alignment of hexagonal boron nitride in SEBS elastomer for superior thermally-conductive composites[J]. *RSC Adv.*, 2018, 8: 25835-25845. (WOS: 000439323300062, IF: 2.936)
- [5] **C. P. Yu**, Q. C. Zhang, J. Zhang, R. J. Geng, W. Tian, X. D. Fan, Y. G. Yao\*. One-step in situ ball milling synthesis of polymer-functionalized few-layered boron nitride and its application in high thermally conductive cellulose composites[J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, 1: 4875-4883.
- [6] J. Zhang, X. N. Wang, **C. P. Yu**, Q. L. Li, Z. Y. Lin, C. W. Li, H. F. Lu, Q. C. Zhang, J. X. Zhao, M. Hu, Y. G. Yao\*. A facile method to prepare flexible boron nitride/poly(vinyl alcohol) composites with enhanced thermal conductivity[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2017, 149: 41-47. (WOS: 000408286600006, IF: 5.16)
- [7] J. Luo, Z. J. Cheng, C. W. Li, L. J. Wang, **C. P. Yu**, Y. Zhao, M. H. Chen, Q. W. Li, Y. G. Yao\*. Electrically conductive adhesives based on thermoplastic polyurethane filled with silver flakes and carbon nanotubes[J]. *Compos. Sci. Technol.*, 2016, 129: 191-197. (WOS: 000377840100025, IF: 5.16)

### 2. 参与科研情况

国家自然科学基金面上项目“纳米电子封装材料”(基金号: 51522211), 主要参与人

## 西北工业大学

### 学位论文知识产权声明书

本人完全了解学校有关保护知识产权的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属于西北工业大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版。本人允许论文被查阅和借阅。学校可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。同时本人保证，毕业后结合学位论文研究课题再撰写的文章一律注明作者单位为西北工业大学。

保密论文待解密后适用本声明。

学位论文作者签名：余翠平

2018年11月12日

指导教师签名：范晓宁

2018年11月12日

## 西北工业大学

### 学位论文原创性声明

秉承学校严谨的学风和优良的科学道德，本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容和致谢的地方外，本论文不包含任何其他个人或集体已经公开发表或撰写过的研究成果，不包含本人或其他已申请学位或其他用途使用过的成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式表明。

本人学位论文与资料若有不实，愿意承担一切相关的法律责任。

学位论文作者签名：余翠平

2018年11月12日